SÉRIE A — N° 2211
N° D'ORDRE 3082

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANTOINE MERLAND

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE
AGRÉGÉ DE PHYSIQUE
CHEF DE TRAVAUX A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE

PREMIERE THESE. - Recherches sur la polarisation rotatoire magnétique dans les bandes d'absorption des sels de terres rares en solution aqueuse.

DEUXIEME THESE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 9 Mars 1948 devant la Commission d'examen

MM. COTTON — *Président*
CABANNES, KASTLER — *Examinateurs*

PARIS

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM	T	Botanique.
G. JULIA ..	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGIN ..	T	Minéralogie.
A. DENJOY ..	T	Théorie des Fonctions.
L. LUTAUD ..	T	Géographie physique et géologie dynamique.
E. DARMOIS ..	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
H. VILLAT ..	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB ..	T	Géologie.
P. PASCAL ..	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET..	T	Calcul des probabilités et Physique math.
Mme RAMART-LUCAS ..	T	Chimie organique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER..	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE ..	T	Théories physiques.
JOB	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	T	Mécanique appliquée.
COMBES	T	Physiologie végétale.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL ..	T	Chimie minérale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT ..	T	Technique Aéronautique.
M. CURIE ...	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD ..	T	Hautes températures.
CHAZY	T	Mécanique analytique.
H. GAULT ...	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.
DUPONT	T	Théories chimiques.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS..	T	Mathématiques générales.
J. BOURCART		Géographie physique et Géogr. dynamique
AUBEL	T	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE ..	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL ...	T	Botanique.
CABANNES ...	T	Recherches physiques.
GRASSÉ	T	Zoologie (évolution des êtres organisés).
PREVOST		Chimie organique.
BOULIGAND ...	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON ...	T	Chimie.
WYART		Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT ..	T	Biologie végétale.
P. AUGER ...	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER ...		Physiologie générale.
PIVETEAU ...		Géologie.
ROCARD	T	Physique.
H. CARTAN .		Calcul différentiel.
SCHAEFFER .	T	Physiloogie des fonctions.
LAFFITTE ...		Chimie (P. C. B.-.
FAVARD ..		Calcul des probabilités et Physique Math.
COULOMB ..	T	Physique du globe.
Mlle COUSIN .		Biologie animale (P. C. B.).
CHRÉTIEN ..		Analyse et mesures chimiques.
KASTLER ...		Physique.
DRACH		Evolution des êtres organisés.
CHATELET ..	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI ..	T	Génétique.
WURMSER ..	T	Biologie physico-chimique.
BAUER	T	Chimie - Physique.
RIVIÈRE		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET .		Biologie Végétale (P. C. B.).
LUCAS		Physique.
MAX MORAND		Physique.
ARNULF ..		Optique appliquée.
A. THOMAS .		Zoologie.
SOLEILLET ..		Physique.
FORTIER ...		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
FROMAGEOT .		Chimie Biologique.
LAPORTE ...		Physique générale et Radio-activité.
QUESNEY ...	T	Météorologie et Physique de l'atmosphère.

Secrétaire ..... CH. MONIER.

SERIE A — N° 221
N° D'ORDRE 3082

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANTOINE MERLAND

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE
AGRÉGÉ DE PHYSIQUE
CHEF DE TRAVAUX A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE

PREMIERE THESE. - Recherches sur la polarisation rotatoire magnétique dans les bandes d'absorption des sels de terres rares en solution aqueuse.

DEUXIEME THESE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 9 Mars 1948 devant la Commission d'examen

MM. COTTON *Président*
CABANNES, KASTLER *Examinateurs*

PARIS

1948

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MON MAITRE

MONSIEUR AIMÉ COTTON

Membre de l'Académie des Sciences

Hommage respectueux et reconnaissant.

A MONSIEUR GASTON DUPOUY

Doyen de la Faculté des Sciences de Toulouse

INTRODUCTION

La dispersion rotatoire magnétique au voisinage et à l'intérieur des bandes d'absorption des sels de terres rares a fait l'objet de nombreux travaux.

Dès 1905, WOOD observe la courbe de dispersion anormale donnée par une solution de chlorure de praséodyme au voisinage de la bande 5950 A. Il signale la forte ellipticité de la lumière émergente, mais n'obtient pas de mesures précises à l'intérieur de la bande, à cause de l'hétérogénéité de la lumière employée.

Quelques années après (1906-1908), J. BECQUEREL étudie la dispersion rotatoire magnétique de cristaux de xénotime et tysonite, composés de terres rares, au voisinage des bandes d'absorption, et pour les températures de l'air liquide. Les bandes sont alors assez fines pour que les composantes dues à

l'effet ZEEMAN soient séparées et pour qu'on puisse observer des rotations de même sens des deux côtés du doublet et de sens inverse entre les composantes. Mais ce sens n'est pas le même pour toutes les bandes. D'ailleurs, J. BECQUEREL signale que pour certaines, la rotation change de sens au milieu de la bande, par suite d'une « dissymétrie d'intensité pour les deux composantes magnétiques ». Enfin il montre que la rotation due à un cristal paramagnétique croît en raison inverse de la température absolue.

En 1911 ELIAS publie le résultat d'expériences très complètes et précises sur la dispersion rotatoire magnétique des nitrates de praséodyme, néodyme, samarium, erbium, solides ou dissous dans l'eau. Les courbes obtenues sont d'une grande variété : certains maxima d'absorption coïncident avec des maxima de rotation, d'autres avec un point de la portion ascendante ou descendante de la courbe de dispersion rotatoire. Les concentrations des solutions et l'intensité des champs magnétiques employés modifient l'allure de certaines courbes.

Plus récemment, grâce aux travaux expérimentaux et théoriques de J. BECQUEREL et ses collaborateurs, de DORFMANN, de LADENBURG, de KRAMERS, de VAN VLECK, de DARWIN, on arrive à une interprétation plus satisfaisante de la dispersion rotatoire des corps paramagnétiques comme les sels de terres

rares. On considère la rotation magnétique de ces corps comme résultant de la superposition de deux termes :

1° un terme diamagnétique, dû à l'effet ZEEMAN, lié à la précession de LARMOR des orbites électroniques sous l'influence du champ magnétique ;

2° un terme paramagnétique, dû à l'action du champ sur les porteurs de magnétisme atomique (moments orbitaux et spins). Ce terme lui-même peut être, en certains cas, dédoublé en une partie indépendante de la température et une partie dépendant de la température (celle qui correspond aux moments orbitaux).

L'objet du présent travail a été :

1° De préciser et de compléter les résultats d'ELIAS,

a) en employant un monochromateur deux fois plus lumineux pour les pointés polarimétriques à l'intérieur des bandes d'absorption ;

b) en employant plusieurs méthodes de mesures différentes pour les rotations magnétiques ;

c) en déterminant la courbe de dispersion de l'indice de réfraction jusqu'à l'intérieur des bandes d'absorption (ELIAS ne donne pas de valeur de l'indice) ;

d) en cherchant comment varie la constante de VERDET en fonction du champ magnétique — varia-

tion signalée seulement qualitativement par ELIAS, pour deux intensités du champ.

2° De préciser les relations entre les paramètres optiques d'une solution de sel de terre rare : coefficient d'absorption, largeur de bande, indice de réfraction et la concentration du sel dissous.

3° De relier les paramètres optiques : indice de réfraction, constante de VERDET, absorption, aux paramètres magnétiques des ions dissous : susceptibilité atomique, nombre de magnétons, en généralisant la formule de H. BECQUEREL.

4° De vérifier par l'expérience les formules obtenues, valables à l'intérieur même des bandes d'absorption, alors que les formules généralement données pour la dispersion rotatoire ne sont valables qu'en dehors des bandes d'absorption.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Toulouse, dirigé par M. le Professeur Gaston DUPOUY, à qui j'exprime ma gratitude pour son accueil bienveillant et ses conseils.

J'exprime aussi ma reconnaissance à M. F. TROMBE, Maître de Recherches à Paris, qui a aimablement mis à ma disposition des sels de terres rares.

Je tiens enfin à remercier les chercheurs de ce Laboratoire qui ont bien voulu m'aider pour les mesures : M. DARGENT, assistant ; Mlle ROUCAU, Mlle BOUYON, Mlle CARRION, M. FABRE, chef d'atelier, qui a réalisé la partie mécanique du monochromateur et de l'appareil de mesure du champ magnétique, M. DURRIEU, aide technique, M. BRUNET, M. COUJOU, mécaniciens. Tous m'ont apporté une aide efficace et précieuse.

SOMMAIRE

Première partie. — ETUDE EXPERIMENTALE. — a) *Afin d'obtenir de la lumière monochromatique pour le tracé des courbes de dispersion rotatoire, l'auteur a réalisé un monochromateur à prisme liquide avec miroir à réfexion totale immergé. Cet appareil a permis d'obtenir, dans la région verte du spectre, des bandes de largeur 2 angstrôms et un flux lumineux suffisant pour des pointés précis à l'intérieur des bandes d'absorption. On donne les caractéristiques de l'appareil, son coefficient de transmission k, voisin de* 0,5 ; *on définit la puissance utilisable* $Pu = k.\ W/\Delta\lambda$ (1) *le « facteur de sélectivité » S, quotient du flux sortant, dans l'intervalle spectral* $\Delta\lambda$, *par le flux sortant pour les autres radiations, et le « facteur de mérite » :* $M = Pu \times S$.

(1) W est « l'étendue » du faisceau émergent, $\Delta\lambda$ l'intervalle spectral de ce faisceau.

b) *D'autres types de séparateurs de radiations sont étudiés, notamment les plaques interférentielles Lippmann, dont l'auteur a mesuré le pouvoir réflecteur sélectif, et déterminé les caractéristiques.*

c) *Pour mesurer le champ magnétique, l'auteur a utilisé des méthodes connues, mais a également construit un appareil simple, analogue à un galvanomètre à corde et il montre les avantages de ce type d'appareil.*

d) *La mesure des rotations magnétiques a été faite :*

1° *Par la méthode visuelle classique,*

2° *Par la méthode photographique,*

3° *Par une nouvelle méthode, à déplacement de frange brillante, basée sur l'emploi d'un système à quartz polarisant prismatique, du même type que le monochromateur de B.* LYOT, *et d'un spectographe.*

L'auteur montre qu'une méthode photoélectrique n'est pas avantageuse, dans la région spectrale étudiée, avec les cellules photoélectriques et numérateurs de photons actuels.

e) *En combinant un réfractomètre d'*ABBE *sans oculaire et un spectographe, l'auteur a pu obtenir les courbes de dispersion des sels de néodyme à l'intérieur des bandes d'absorption, avec une bonne précision (incertitude relative de l'ordre de* 10^{-5}).

Deuxième partie. — LES RESULTATS ET LEUR INTERPRETATION.

a) *Après avoir analysé les travaux d'*EWALD *et de* GORTER *sur les bandes d'absorption des sels de néodyme, l'auteur montre qu'on peut grouper ces bandes en deux séries, qui semblent correspondre à deux états magnétiques, et à deux « champs moléculaires » différents :*

b) *il montre que la relation entre le coefficient d'absorption maxima* α_M *d'une bande et la concentration C est de la forme :* $\alpha_M = \alpha e^{-bC}$ *où a et b sont des constantes.*

Il montre également que la largeur de bande Γ *est liée à la concentration par une loi exponentielle :* $\Gamma = \alpha e^{bC}$

c) *L'auteur étudie la relation entre l'absorption et la fréquence et définit, pour les systèmes oscillants virtuels de l'échelle atomique des coefficients de self, capacité, résistance.*

e) *Il montre, par l'expérience, que l'action du champ magnétique sur les bandes, à la température ordinaire, permet de définir un « coefficient de variation de l'absorption sous l'influence du champ ».*

Etude de la courbe de dispersion.

1° *L'auteur montre que l'indice de réfraction des solutions de chlorure et nitrate de néodyme est lié au volume moléculaire V par la relation :* $(n - 1)/V^{2/3} = Constante.$

2° *On montre que la différence* $n\text{-}n_0$ *entre l'indice n de la solution et celui de l'eau pure, est donnée par la formule :* $n\text{-}n_0 = a(1\text{-}e^{-bC})$.

3° *On note l'aspect inhabituel des courbes de dispersion obtenues, avec des bandes paraissant correspondre à des termes en* $A/(\lambda - \lambda_0)^2$

Etude de la dispersion rotatoire magnétique.

L'auteur généralise la formule de H. BECQUEREL *et l'étend au cas de la rotation paramagnétique. Il en déduit qu'à des fréquences* ν' *et* ν'' *très voisines des fréquences correspondant à une absorption moitié de l'absorption maxima, la rotation diamagnétique s'annule et que seule subsiste la rotation paramagnétique. Aussi, en appelant* ρ' *et* ρ'' *les constantes de* VERDET *de la solution aux fréquences* ν' *et* ν'', *n' et n'' les indices de réfraction correspondants,, l'auteur montre qu'on a :* $\rho' - \rho'' = M.s.\mu q.C.(n'\text{-}n'')$: G où *M est une constante, s la susceptibilité atomique,* μ *le magnéton de* BOHR, *q le nombre de magnétons atomiques,* G *la constante de*

la loi de CURIE-WEISS. *Cette formule est vérifiée par les expériences de l'auteur, et permet, par des mesures purement optiques de rotations et d'indices d'obtenir les constantes magnétiques des ions dissous.*

Variation de la constante de VERDET avec le champ magnétique.

L'auteur établit enfin les lois expérimentales de variation de la constante de VERDET *des solutions de sels de néodyme et de samarium, à l'intérieur des bandes d'absorption, en fonction du champ magnétique.*

PREMIÈRE PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

L'OBTENTION DE LUMIERE MONOCHROMATIQUE POUR LE TRACE DES COURBES DE DISPERSION ROTATOIRE.

A. — MONOCHROMATEUR DE L'AUTEUR

Les bandes d'absorption des sels étant assez étroites, l'appareil séparateur des radiations doit être assez dispersif. Il doit être aussi très lumineux, pour que les pointés polarimétriques restent précis, malgré l'absorption de la lumière à l'interieur de la bande.

Nous avons décrit ailleurs (1) le monochromateur que nous avons réalisé dans ce but. Nous nous bornons ici à rappeler et à compléter l'article cité.

1° *Conditions géométriques.* — La théorie des monochromateurs a été donnée notamment par ELIAS (52) et par G. BRUHAT (22). Cet auteur indique, comme expression du flux lumineux Φ issu d'un monochromateur, entre les radiations de longueurs d'onde λ et $\lambda+\Delta\lambda$, dans le cas usuel :

$$(1) \qquad \Phi = \tfrac{1}{4} k W E \Delta\lambda_0 h_0 \frac{H}{F}$$

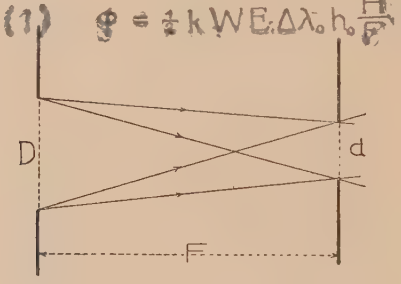


Figure 1

où k est le « coefficient de transmission » de l'appareil, c'est-à-dire le quotient du flux lumineux issu de l'appareil, par le flux entrant, pour la même bande $\Delta\lambda$, en supposant qu'il n'y a pas réduction de l'ouverture géométrique du faisceau par les diaphragmes ;

h_0 est la hauteur de l'image de la fente-source donnée par le système : H est la hauteur du diaphragme de l'objectif de sortie ; F est la distance focale de cet objectif ;

(1) A. MERLAND, *Revue d'Optique*, T. 23, 1944, p. 111 à 120.

W est « l'étendue » du faisceau émergent, correspondant aux largeurs d de l'image de la fente et D du diaphragme : $W = d.\ D/F$; E est la brillance de la source lumineuse dans l'intervalle spectral $\Delta\lambda$ considéré.

ELIAS donne une formule équivalente pour les monochromateurs, VAN HEEL (136) une formule analogue pour les spectrographes.

On peut justifier très simplement cette expression en employant le langage commode de la théorie des photons (21). En effet, seuls les photons issus de chaque élément du diaphragme D qui sont compris dans un cône d'angle solide $d.h_o/F^2$ (les rayons sont supposés faiblement inclinés sur l'axe optique du système passent).

Figure 2

Si chaque cm^2 du diaphragme D, d'aire D.H. est traversé, en 1 sec. par N photons, d'énergie $h\nu$, le flux émergent sera donné par :

$$N h\nu \cdot D \cdot H \cdot a \cdot h_o/F^2 = N h\nu \cdot V \cdot h_o \cdot H/F$$

mais $N h\nu$ est la brillance E de la source au voisinage de la longueur d'onde $\lambda = c/\nu$ (c = vitesse de la lumière) et pour la bande $\Delta\lambda$ que laisse passer le

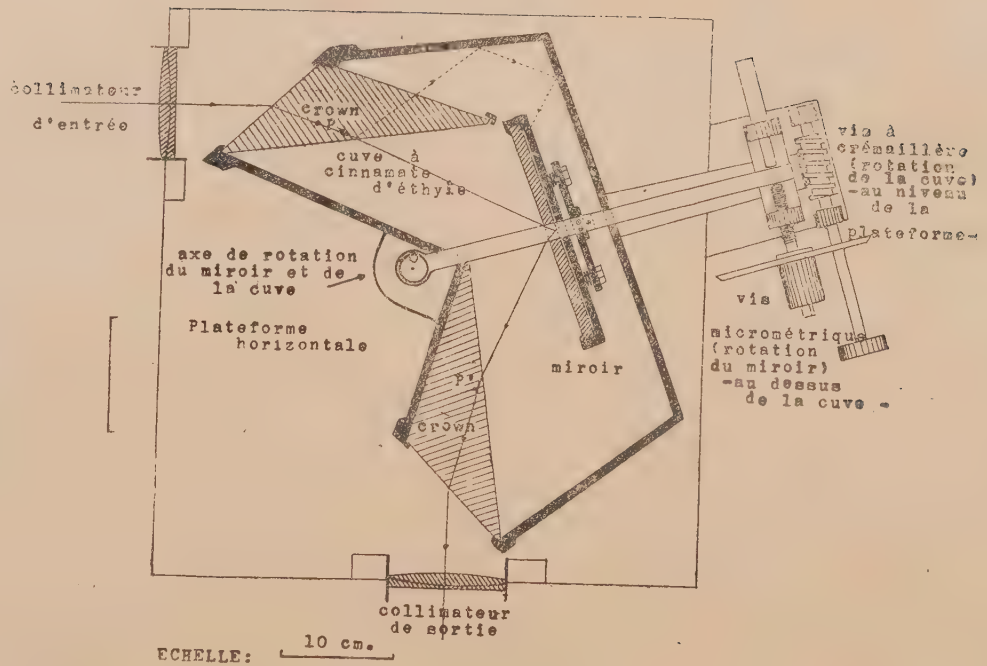

collimateur
d'entrée
crown
cuve à
cinnamate
d'éthyle
axe de rotation
du miroir et de
la cuve
Plateforme
horizontale
miroir
crown
collimateur
de sortie
ECHELLE:
10 cm.
vis à
crémaillère
(rotation
de la cuve)
-au niveau
de la
plateforme-
vis
micrométrique
(rotation
du miroir)
-au dessus
de la cuve -

Figure 3

monochromateur. Si k est le coefficient de transmission de l'appareil, on retrouve la formule (1) en remarquant que le coefficient 1/2 est une conséquence de l'étalement spectral à la sortie de l'appareil : on admet qu'une zone de « pleine lumière » comprise dans une bande $\Delta\lambda$ est assurée si l'intervalle spectral incident est 1/2 $\Delta\lambda$

La formule (1) traduit la conservation du flux ou de « l'étendue » géométrique des faisceaux qui lui est proportionnelle. CHAUMONT (33) a montré l'intérêt de cette notion dans le cas général du théorème de STRAUBEL (129) ou CLAUSIUS. M. J. CABANNES (28) l'a également employée.

On peut remarquer que, dans le cas de l'approximation de GAUSS, « l'étendue W » n'est autre que l'invariant de la relation de LAGRANGE-HELMHOLTZ : n.y.u.=n'. y'. u'. y et y' (fig. 2) étant alors les hauteurs respectives d'un objet lumineux et de son image, u et u' l'inclinaison de deux rayons conjugués s'appuyant sur les bords des diaphragmes D et D'. On a, sur la fig. 2 : sin u$\neq$u$\neq$D/p, sin u'$\neq$u'$\neq$ D'/p' d'où : y.D/p$\neq$y'D'/p'=W.

Tableau I

Caractéristique du prisme monochromateur

Angle du prisme liquide	120°
Angle de chaque prisme en crown	35°
Intensité relative transmise à l'intersurface crown-liquide	0,992
Intensité relative transmise à l'intersurface air-crown	0,945
Dispersion angulaire entre les raies F (4861) et C (6563)	0,1066
Angle d'incidence pour le minimum de déviation	48°37'
Fraction de lumière naturelle transmise (k)	0,446
Puissance P	46 636
Puissance utilisable kP	20 823

Tableau II

Dispersion du monochromateur

Longueurs d'onde	Pouvoir séparateur moyen, en minutes par angstrom	Largeur occupée par une bande de 10 A, dans le plan focal (F = 40 cm)	Largeur de la bande spectrale occupant 1 mm dans le plan focal	Largeur de la bande caractéristique
7605 à 6870A	0,073	0,085 mm	114A	64A
6870 à 6563	0,079	0,092	110	38
6563 à 5893	0,138	0,161	60	35
5893 à 5270	0,208	0,242	40	24
5270 à 4861	0,363	0,422	23	15
4861 à 4308	0,691	0,804	12	9
4308 à 3968	1,455	1,694	6	5

2. — *Puissance et largeur de bandes caractéristique.* — M. G. Yvon (146) a proposé d'appeler « puissance » d'un monochromateur, l'expression : $P = 10^7 . W/\Delta\lambda$ où W est exprimé en millimètres. $\Delta\lambda$ en angstroms.

Pour mieux traduire les qualités physiques du monochromateur, j'ai proposé de multiplier la grandeur P par le facteur de transmission k de l'appareil, et appelé « puissance utilisable » le produit : $Pu = k.P$

G. Bruhat (22) appelle enfin « largeur de bande caractéristique » de l'appareil la longueur : $\Delta\lambda_0 = 2\,W / \sum e\,dn/d\lambda$ où l'étendue du faisceau a la valeur $W_0 = 1/163$ qui correspond à la meilleure utilisation de l'œil observant les plages du polarimètre, $dn/d\lambda$ est le pouvoir dispersif de la substance qui forme les prismes, au voisinage de la radiation λ utilisée, e la différence de parcours des rayons extrêmes dans le prisme, selon la formule de Lord Rayleigh (110). La puissance est alors : $P = \frac{1}{\rho} \sum e \frac{dn}{d\lambda}$

Nous avons cherché à obtenir une largeur de bande caractéristique de 15 A dans le vert. D'où $\sum e\,dn/d\lambda = 81800$ et une puissance P égale ou supérieure à 40900. La fig. 3 et les tableaux I et II reproduisent respectivement le schéma de l'appareil et les résultats obtenus. Avec ce monochromateur, nous avons pu, en serrant la fente d'entrée à 0,3 mm,

celle de sortie à 0,1 mm, faire, en lumière solaire, des pointés polarimétriques avec des bandes de largeur inférieure à 2 A dans la région verte du spectre, malgré l'absorption des solutions étudiées.

3° *Etalonnage et graduation.* — Le tambour de la vis micrométrique qui entraîne la rotation du miroir porte 500 divisions. Pour passer de la raie verte 5461 du mercure au milieu des raies jaunes (5780) sur la fente de sortie, il fallait tourner le tambour de 550 divisions. Dans cette région, une division du tambour correspond donc en moyenne à 0,58 A.

Pour faciliter la lecture des longueurs d'onde, j'ai tracé la courbe d'étalonnage, obtenue en portant en abscisses les déplacements du levier qui fait tourner le miroir et en ordonnées les longueurs d'onde. Grâce à cette courbe, j'ai dessiné sur carton blanc des traits parallèles, représentant les longueurs d'onde, de 50 en 50 angstroms, entre 3900 et 7500 A, les intervalles entre deux traits consécutifs étant proportionnels aux déplacements du levier lors du passage d'une longueur d'onde marquée à la suivante. J'ai photographié cette échelle sur plaque au collodion, avec réduction convenable (1/10e). La plaque a été fixée sur le levier, dans un cadre pouvant subir une légère translation de réglage par vis à pompe.

Devant la plaque, un microscope à oculaire micrométrique, fixé au bâti, permettait de repérer la position des traits de l'échelle des longueurs d'onde et d'apprécier 0,5 angstrom.

4° *Fidélité.* — Après chaque série de mesures en lumière solaire, nous avons vérifié la graduation en longueurs d'onde au moyen d'une lampe à vapeur de mercure. Vers 5461 A, j'ait trouvé des différences atteignant, *au maximum*, 12 A. C'est la grandeur des incertitudes maxima qu'on peut attendre des meilleurs monochromateurs (1).

J. Terrien (132) cite des chiffres du même ordre pour un monochromateur double, de bonne marque : 6000 A±7,5 A, c'est-à-dire 15 A d'incertitude. Naturellement, la fidélité est meilleure pour les petites longueurs d'onde, plus écartées. Elle atteint 2 ou 3 A vers 4000 A.

Il résulte de ces chiffres qu'un assez grand nombre de pointés seront nécessaires pour obtenir une courbe correcte des pouvoirs rotatoires magnétiques.

5° *Lumière parasite.* — Un bon monochromateur doit être « sélectif », c'est-à-dire que la bande $\Delta\lambda$ qui émerge de sa fente de sortie doit contenir la

(1) Pour éliminer ces intertitudes, j'ai dû étalonner l'appareil avec une source de raies connues, avant et après chaque série de mesures, et je n'ai conservé que les résultats correspondant à des écarts ne dépassant pas 1 angström.

plus petite quantité possible de lumière de longueur d'onde extérieure à l'intervalle $\lambda - \frac{\Delta\lambda}{2}, \lambda + \frac{\Delta\lambda}{2}$
Cette lumière constitue la « lumière parasite » due aux diffusions et réflexions irrégulières. Pour éva-

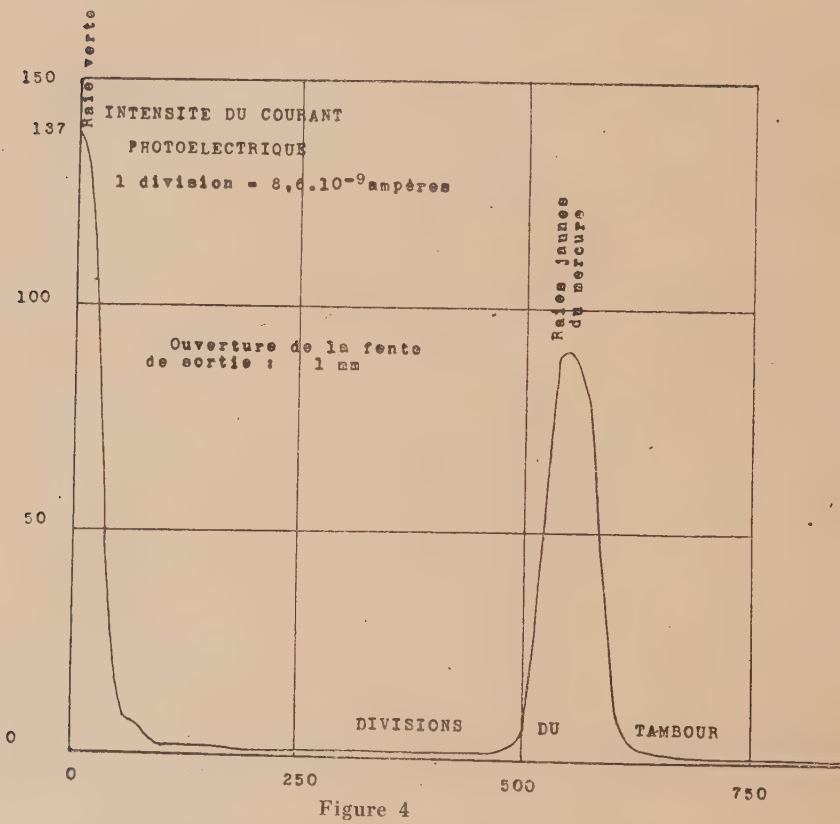


Figure 4

luer numériquement le flux parasite, j'ai éclairé la fente d'entrée de l'appareil avec une lampe à vapeur de mercure Philora HP 300 de 75 watts, et j'ai placé derrière la fente de sortie une cellule photoélectrique L.M.T. à couche d'arrêt, liée à un galvanomè-

tre convenablement shunté. J'ai vérifié, par un étalonnage préalable de la cellule sur banc d'optique, que, dans les conditions de l'expérience, le courant photoélectrique était bien proportionnel au flux qui tombait sur la cellule. La fig. 4 reproduit la courbe des flux en fonction de la rotation du tambour. Cette courbe montre, dans l'intervalle des raies 5461 et 5780 du mercure, un courant photoélectrique, donc un flux qui vaut $1/137^{ième} = 0{,}0073$ du flux maximum au milieu de la raie verte. Pourtant ce flux est loin d'être uniquement le flux parasite, car la lampe employée donne aussi, au spectroscope, un spectre continu entre les raies jaunes et vertes et l'évaluation précise de l'énergie dans ce spectre, liée aussi à la présence de lumière parasite dans les spectroscopes, échappe aux mesures.

Comme on va le voir, il ne semble pas que le flux parasite dépasse 1/1000e du flux incident.

Autre méthode d'évaluation de la lumière parasite

Utilisons le monochromateur pour mesurer le coefficient d'absorption α d'une solution (1), défini par la relation $\alpha\, CL = \log I_0/I$ où C est la concentration de la solution, L l'épaisseur traver-

(1) L'exemple d'une solution n'est pas limitatif : on peut utiliser une substance absorbante quelconque.

sée, I_o l'énergie lumineuse incidente, I_1 l'énergie émergente, dans le domaine spectral $\Delta\lambda$ étudié, i l'énergie qui arrive, du monochromateur sur la solution, pour les autres longueurs d'onde. Posons $I_o/i = S$. L'énergie lumineuse qui passe, après la traversée de la solution est[1] : $I = I_o . e^{-\alpha CL} + k\,i = I_o . e^{-\alpha CL} + k\,I_o/S$ en admettant une certaine absorption $k = e^{-\beta CL}$ due aux autres bandes. Si nous supposons négligeable cette absorption, nous avons simplement : $I/I_o = e^{-\alpha CL} + 1/S$.

Le coefficient α mesuré sera : $\alpha' = -\frac{1}{CL}\,\mathrm{Log}\left(e^{-\alpha CL} + \frac{1}{S}\right)$

tandis que le coefficient réel est : $\alpha = -\frac{1}{CL}\,\mathrm{Log}\left(e^{-\alpha CL}\right)$

D'où : $\alpha - \alpha' = \Delta\alpha = \frac{1}{CL}\,\mathrm{Log}\left(1 + \frac{e^{\alpha CL}}{S}\right)$

Le tableau suivant donne quelques valeurs de $\Delta\alpha$ correspondant à des valeurs de α comprises entre 4 et 10. Ces valeurs de α sont tirées des expériences d'Elias (50) et surtout des expériences de Gorter (64) et ses collaborateurs sur les solutions de sels de néodyme, à 5090 - 5129 - 5219 A. Gorter a utilisé une cellule photoélectrique placée au foyer d'un réseau concave et estime à 1 % l'approximation qu'il a obtenue sur les nombres α.

---

(1) En réalité le flux incident est $I + i = I\,(1+1/S)$. On néglige ici $1/S$ devant l'unité.

TABLEAU III

S	$\Delta\alpha$ pour :			
	α 4	α 8,5	α 9	α 10
10	2,4	6,9	7,4	8,4
100	1,0	5,3	5,8	6,8
1000	0,2	3,7	4,2	5,2
10000		2,1	2,6	3,6

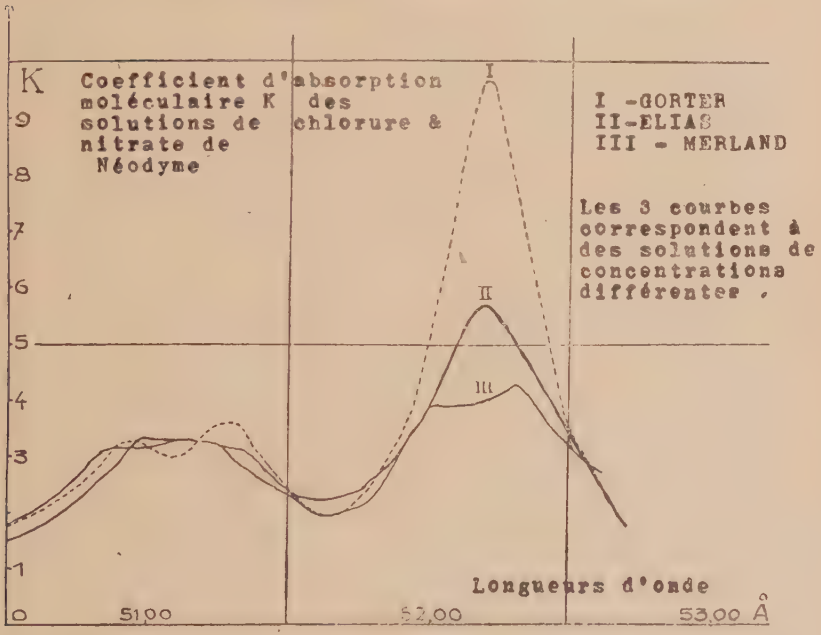


Figure 5

On voit que le coefficient α mesuré varie beaucoup suivant la proportion de lumière parasite $i/I_0 = I/S$ issue du monochromateur.

Avec cet appareil, j'ai donc mesuré l'absorption, à diverses longueurs d'onde, d'une solution de chlorure de néodyme telle que CL=1,44 mol/lit. xcm. J'ai trouvé, par exemple à 5218 A (fig. 5) $\alpha = 3{,}92$, alors que, pour la même concentration, les mesures d'ELIAS et celles de GORTER (en extrapolant) donnent $\alpha = 5{,}4$. La différence $\Delta\alpha$ correspond, d'après le tableau III et les courbes de la fig. 5, à 1/S=1/1000 e au plus.

6° *Facteur de sélectivité.* — En radioélectricité, on appelle généralement « facteur de sélectivité » (1) d'un circuit oscillant ou d'un système récepteur la quotient :

$$S = I_{max}/I = \sqrt{1 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2} : R^2$$

I et I max étant les amplitudes maxima et actuelle du courant oscillant de pulsation ω, dans le circuit, de constantes électriques L, C, R. On peut écrire aussi :

$$S = \left[1 + \frac{\Theta^2}{4}(\Delta\omega)^2\left(1 + \frac{\omega_0}{\omega}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

où ω_0 est la pulsation propre du circuit, ω celle de l'excitation, $\Delta\omega$ l'écart ($\omega - \omega_0$), $\Theta = 2\ L/R$ est la constante de temps du circuit.

Dans le cas d'un monochromateur ou filtre, il semble plus commode d'appeler « facteur de sélectivité » le quotient :

$$S = \frac{\text{énergie émergente entre } \lambda - \frac{\Delta\lambda}{2} \text{ et } \lambda + \frac{\Delta\lambda}{2}}{\text{énergie émergente pour tous les autres } \lambda \text{ reçus}}$$

(1) Cf. R. MESNY, *Radioélectricité* I ,p. 126.

Une telle définition donnerait, pour un système électrique, un quotient de la forme :

$S = I/(J-I)$ où I représente l'intégrale $\int \frac{I_u^2}{Z^2} d\lambda$, prise entre les limites $\lambda - 1/2\,\Delta\lambda, \lambda + 1/2\,\Delta\lambda$, J la même intégrale, prise entre les limites O et ∞, et où Z est l'impédance du circuit oscillant.

On pourrait transposer la formule dans le domaine des séparateurs de radiations lumineuses et définir une « impédance équivalente ». Mais l'expression de cette impédance en fonction de la longueur d'onde ne permettrait pas généralement de faire un calcul exact de S, car, en optique, le premier terme du dénominateur, dans la formule précédente, ne doit pas être intégré de $\lambda = O$ à $\lambda = \infty$, mais des λ violets aux λ rouges, c'est-à-dire, sur une étendue beaucoup plus faible.

Avec un facteur de sélectivité S égal à 1000, la constante de temps du « circuit ou filtre équivalent « serait voisine de 10^{-13} sec.

7° *Facteur de mérite d'un monochromateur.* — On peut définir le « facteur de mérite » M d'un monochromateur comme une quantité proportionnelle : 1° au flux réel émergent par angstrom, c'est-à-dire à la puissance utilisable Pu; 2° à la sélectivité S, et poser : $M = Pu \times S = k\ 10^7\ S.W/\Delta\lambda$

Si l'on considère un monochromateur double symétrique, dont chaque séparateur simple a la puis-

sance P_1, le facteur de mérite M_1, le facteur de sélectivité S_1, le coefficient de transmission k ; le facteur de mérite M_2 de l'appareil complet sera :

$$M_2 = k^2 . 10^7 . S . W/\Delta\lambda = k S_1 M_1$$

Le facteur de mérite d'un monochromateur double est beaucoup plus grand (de l'ordre de 500 fois plus) *que celui d'un monochromateur simple.*

On peut étendre la proposition au cas d'un monochromateur simple suivi d'un monochromateur différent, à condition que la puissance de celui-ci soit au moins égale à celle du premier.

B. — Autres séparateurs de radiations

1° *Monochromateurs a prismes d'angle variable*

8° a) *Réfractomètre Féry.* — Le réfractomètre Féry (154 bis) pour liquides constitue un séparateur de radiations, si l'on remplace la lunette de sortie par un collimateur à fente. L'appareil est à vision directe. Deux appareils placés à la suite l'un de l'autre forment un monochromateur double.

Les modèles usuels sont peu dispersifs et peu lumineux, mais permettent de séparer de larges bandes, que nous avons utilisées comme sources dans la méthode photographique.

L'appareil que nous avons employé comporte une cuve prismatique (fig. 6) d'angle 15 degrés, de

dimensions 20 × 74 × 19 mm. Les parois verticales qui reçoivent la lumière sont formées par deux lames plan-cylindriques en crown. La translation horizontale de la cuve suivant son plan médian fait varier l'angle du prisme formé par les plans tangents aux portions de surfaces cylindriques traversées par le faisceau issu du collimateur d'entrée. La fente de sortie reçoit les radiations pour lesquelles la déviation totale est nulle.

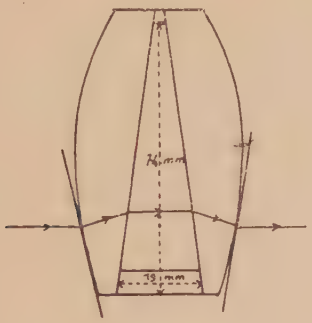


Figure 6

Avec du sulfure de carbone dans la cuve, la translation horizontale était de 0,4 mm pour la substitution, sur la fente de sortie, de la raie verte aux raies jaunes du mercure (320 A) 0,1 mm correspond donc à 80 angstroms. Avec une fente de largeur 0,1 mm, on laisse passer une bande de 50 angstroms.

Le prisme est, naturellement, mal utilisé et l'appareil est mal adapté à la séparation des radiations. Même si l'on emploie, comme liquide dispersif, du sulfure de carbone, pour lequel $dn/d\lambda$, au voisina-

ge du vert, est de $2{,}5.10^{-5}$ par angstrom, la largeur de bande caractéristique atteint, pour une ouverture des objectifs de 2 cm : $\Delta\lambda_0 = 2780$ angstroms et la puissance correspondante $P = 220$ est très faible.

9° b) *Prisme monochromateur à angle variable.* — J'ai calculé un appareil fondé sur un principe analogue, mais beaucoup plus lumineux et dispersif. Il est formé (fig. 7) d'un prisme de cinnamate d'éthyle de 120° entre deux prismes de crown, d'angle moyen

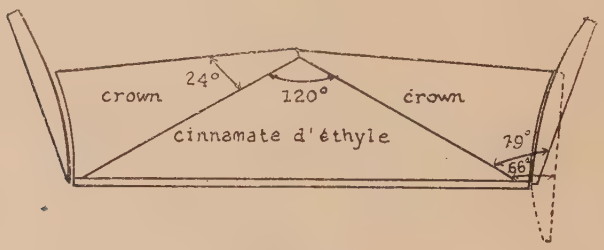


Figure 7

70° 9' pour le vert. Cet angle est rendu variable par le moyen d'une lentille plan-cylindrique en crown, qui peut tourner autour de l'axe de sa face courbe dans un logement cylindrique concave taillé dans le prisme. L'angle correspondant à une déviation totale nulle pour la raie A (7605 A) est 66° 52' Pour la raie H (3968 A), il est de 79° 18'. Le prisme composé fonctionne comme un prisme à vision idrecte. L'angle d'incidence varie de 6° 52' à 19° 18'. La dispersion est moindre que dans le dispositif réalisé en PELLIN-BROCA (16) (23) (105). Pour la même ouverture des objectifs, elle est de 13° 18' au lieu de 20°,

entre les raies A et H. Par contre, la luminosité est plus grande : 1/1 =k=0,51 au lieu de 0,46.

La largeur de bande caractéristique, au voisine de 5270 A, est $\Delta\lambda_o = 22$ angstroms au lieu de 20 angstroms.

La « puissance » P est assez voisine : 45 140 au lieu de 46 636.

La « puissance utilisable » Pu est plus grande : 22 880 au lieu de 20 823.

Le passage des diversse radiations sur la fente de sortie est réalisé par la rotation des lentilles cylindriques dans leur logement. Un liquide d'indice convenable et peu volatil est maintenu par capillarité, entre la lentille et son logement. La rotation totale étant de 13 degrés pour 3600 angstroms, une rotation d'une minute correspond, en moyenne, à 4,6 angstroms.

L'appareil se prêterait bien à un montage en monochromateur double.

2° *Monochromateurs a lames interférentielles*

10° *Principe.* — Un des moyens d'obtenir de la lumière monochromatique consiste à utiliser la réflexion sélective sur une plaque interférentielle Lippmann (88) impressionnée avec une radiation homogène. Ce procédé a été notamment décrit par Herbert E. Ives (71).

Pour comparer la luminosité et la sélectivité d'un monochromateur construit avec ces plaques — ou avec des lames à réflexion sélective analogues — à celles des monochromateurs usuels, j'ai mesuré le pouvoir réflecteur sélectif de plaques LIPPMANN préparées par M. P. SCHONNE. Nous avons exposé ailleurs le résultat de ces mesures (1). Si je les rappelle ici, c'est non seulement en vue de la comparaison des divers types de monochromateurs, mais encore à

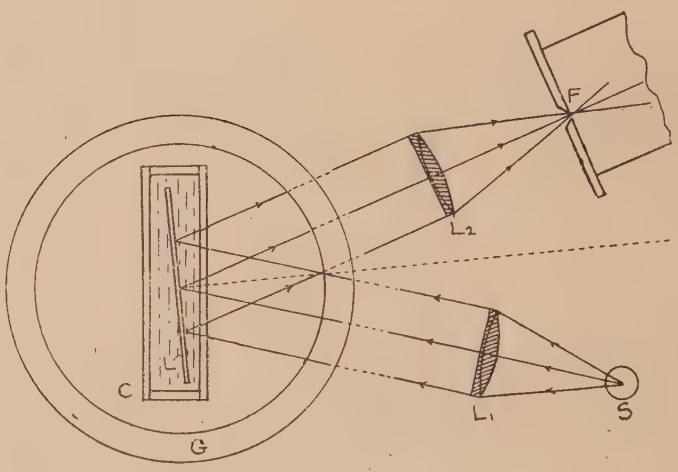


Figure 8

cause de l'analogie présentée par les courbes de pouvoir réflecteur sélectif et les courbes (complémentaires) d'absorption de la lumière par les sels de terres rares. L'exposé cité ne contenant pas de figure correspondant au montage décrit, je joins ici

(1) A. MERLAND et P. SCHONNE, *C. R.*, T. 224 (1947), p. 1.105.

le schéma de ce montage (fig. 8) ainsi que la justification de la méthode employée.

La plaque LIPPMANN L était placée verticalement dans une cuve à faces parallèles C en verre remplie de benzène. Le plan de la plaque faisait un angle de quelques degrés avec la face de la cuve en regard, de manière à séparer le faisceau réfléchi sur le verre du faisceau réfléchi sur la plaque. La cuve était montée normalement au plan d'un cercle divisé G et éclairée par un faisceau parallèle de lumière blanche issu d'une lampe S. La lumière réfléchie était reçue sur la fente (0,1 mm) d'un petit spectographe assez dispersif (10 A par mm. sur le plan focal). Sur la plaque spectographique on enregistrait, côte à côte :

1° l'image spectrale due à la lumière réfléchie sur la face antérieure (air-verre) de la cuve ;

2° après rotation de la cuve, l'image des rayons réfléchis sur la plaque L, avec la même durée de pose ;

3° un spectre de raies de comparaison, généralement spectre donné par une lampe au rubidium.

Dans le deuxième cas, on compensait l'effet du prisme liquide sur la définition du faisceau réfléchi par un petit prisme en crown, d'angle 5 degrés.

Les photographies des spectres étaient analysées au microphotomètre enregistreur CASELLA (de l'Ob-

servatoire de Toulouse) (1). Pour chaque longueur d'onde on obtenait donc, d'une part la fraction de la lumière incidente réfléchie sur le verre et d'autre part, la fraction réfléchie sur la plaque LIPPMANN. La première pouvait être connue avec une bonne précision, en appliquant les formules de FRESNEL ;

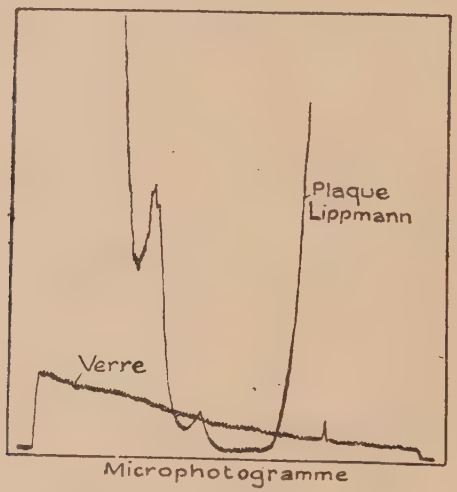


Figure 9

la deuxième s'en déduisait par comparaison des ordonnées correspondantes des microphotogrammes (fig. 9). En effet, si D est la densité du noir photographique sur le cliché spectral, pour une longueur d'onde donnée, y l'élongation correspondante au spot enregistreur au microphotomètre, t la durée de pose, γ et p les coefficients caractéristiques

(1) J'exprime ici toute ma gratitude à M. PALOQUE, Directeur de cet Observatoire.

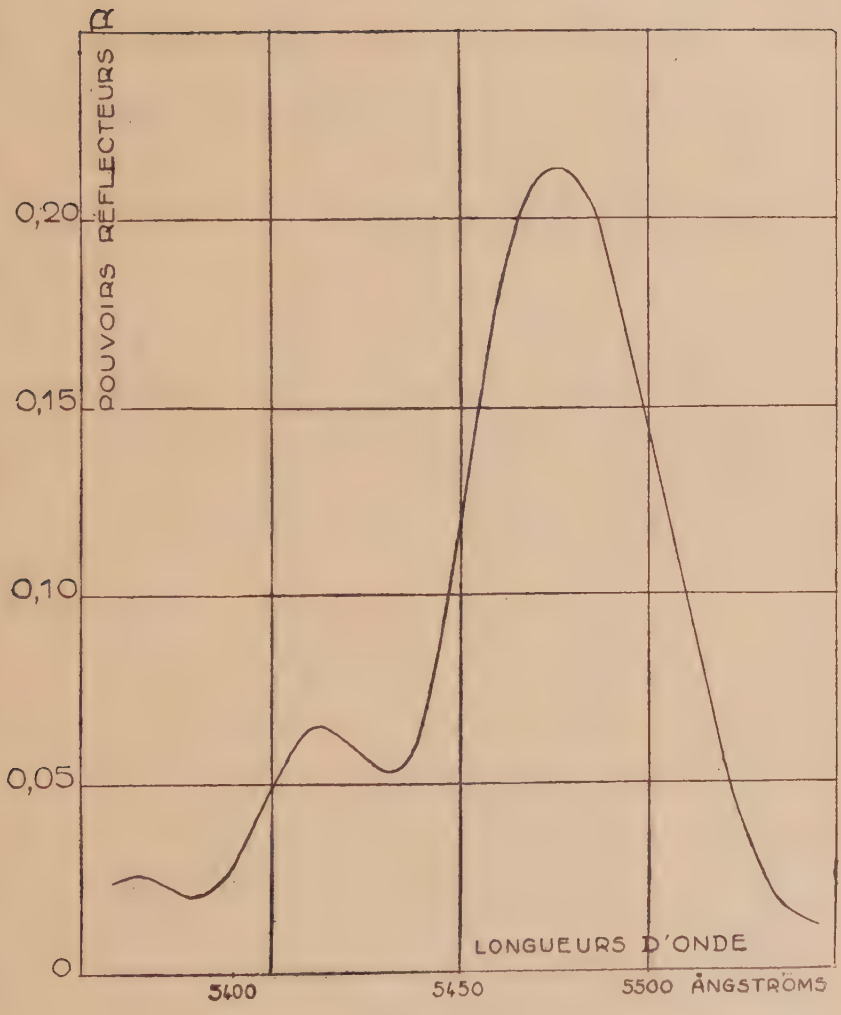

POUVOIRS RÉFLECTEURS R
0,20
0,15
0,10
0,05
0
LONGUEURS D'ONDE
5400
5450
5500 ÅNGSTRÖMS

Figure 10

des plaques employées pour les clichés spectraux, I le flux lumineux, reçu on a :

$D = \log y = A + \gamma \log I.\ tp$ où A est une constante.

L'équation, appliquée successivement aux images formées : par le flux lumineux réfléchi sur le verre (D_V, y_V, I_V), et par le flux réfléchi sur la plaque LIPPMANN (D_L, y_L, I_L), donne :

(1) $\log y_L/Y_V = \gamma \log I_L/I_Y$

et comme $I_L = I_O . R_L$, $I_V = I_O . R_V$ où I_O est le flux lumineux incident, R_L et R_V les pouvoirs réflecteurs respectifs de la plaque LIPPMANN et du verre, dans des conditions de l'expérience, le rapport $R_V/R_L = I_L/I_V$ se déduit de l'équation (1). D'où R_L, R_V étant connu.

Un étalonnage préalable des plaques employées pour les clichés spectraux avait fait connaître leur coefficient moyen γ pour la région spectrale donnée.

La courbe de la fig. 10 et le tableau IV donnent les résultats relatifs à l'une des plaques, impressionnée avec la radiation verte du mercure. Les nombres se rapportent à une incidence de 12 degrés sur la plaque.

TABLEAU IV

λ A	10^2 R_L mesuré	10^2 R_L calculé	Différence 10^2 (R_L calc.-$R_L$mes)
5445	5,36		
5455	9,37	8,1	—15%
5465	15,36	15,68	+2%
5475	20,02	20,54	+2,5%
5486	21,41	23,22	—8%
5496	19,79	20,9	+5,5%
5507	15,45	15,7	+1,6%
5518	11,22	11,1	—1%
5529	5,63		

Les nombres de la 3e colonne ont été calculés avec la formule :

$$R_L = \frac{a^2}{(1-b^2)^2 + 4\,b^2 \sin^2 \delta/2}$$

de la théorie qui donne l'intensité réfléchie R_L par les pellicules d'une plaque LIPPMANN (1). D'après cette théorie, si la plaque a été impressionnée avec une radiation λ, sous l'incidence i, sa gélatine contient des pellicules — strates des ondes stationnaires — distantes de $e = \lambda/2 \cos i$.

Faisons tomber sur la gélatine un faisceau de longueur d'onde λ' sous l'incidence i'. Chaque fois

(1) Cf. H. BOUASSE, Interférences, p. 428.

qu'il traverse une pellicule, nous admettons que son amplitude est multipliée par un facteur b, très peu inférieur à l'unité, chaque fois qu'il est réfléchi, par un facteur a assez petit. La phase de chaque vibration est (2e cos i'). $2\pi/\lambda'$.

L'amplitude résultante de la superposition des vibrations réfléchies une fois sur chaque pellicule est donnée par la formule qui précède, obtenue en supposant les pellicules assez nombreuses (60 à 100 dans nos expériences). Dans cette formule, δ désigne $2\pi\lambda \cos i'/\lambda' \cos i$.

Vu les incertitudes relatives sur les grandeurs mesurées, assez grandes près du maximum de R_L où y_L est faible, le coefficient R_L n'est guère connu que de 2 % à 10 % près. A cette approximation, la formule est en bon accord avec l'expérience. On en tire les valeurs : a=0,016 et b=0,983.

11° *Largeur de bande.* — Nous appelons « largeur de bande » l'écart des longueurs d'onde pour lesquelles le pouvoir réflecteur vaut la moitié du pouvoir réflecteur maximum. Pour la plaque étudiée plus haut, la largeur de bande était de 60 angstroms. Elle varie suivant le degré de parallélisme des rayons qui tombent sur la plaque, à l'impression et à l'utilisation. Dans nos expériences, les rayons faisant entre eux des angles inférieurs à 0,01 radian, l'effet est négligeable.

S'il y a réflexion, sous la même incidence, successivement sur n plaques identiques, le pouvoir réflecteur global sera (R_L) . Admettons que le pouvoir réflecteur d'une plaque est donné par la formule approchée : $R = R_{max}/(1 + B\lambda^2)$ (B constante) on trouve aisément que la largeur de bande après réflexion sur n plaques est égale au produit de la largeur de bande pour une seule plaque, par le nombre $\sqrt{2^{\frac{1}{n}} - 1}$. L'expérience confirme ce résultat. Voici quelques chiffres :

n	$\sqrt{2^{\frac{1}{n}} - 1}$	largeur de bande calculée	largeur de bande mesurée
1	1	60A	—
2	0,64	38	40
3	0,51	31	33
4	0,43	26	—
10	0,25	16	—

12° *Expression de la puissance.* — Selon la définition de G. YVON, la puissance est : $P = 10^7 . W/\Delta\lambda$ où W est l'étendue du faisceau émergent. Sur la fig. 11 on voit que : $W = H . h_o/f$, h_o étant la largeur de la fente de sortie, H le diamètre de l'objectif correspondant.

Prenons pour H et h_o des valeurs du même ordre de grandeur que celles qui ont été citées pour le monochromateur a prisme. Par exemple :

H = 100 mm, h_e = 1 mm et soit $\Delta\lambda$ = 60 A. On en tire :

P = 41667 avec une lame ;

P = 64103 avec deux lames ;

P = 96154 avec quatre lames (en supposant que l'étendue du faisceau émergent est restée la même).

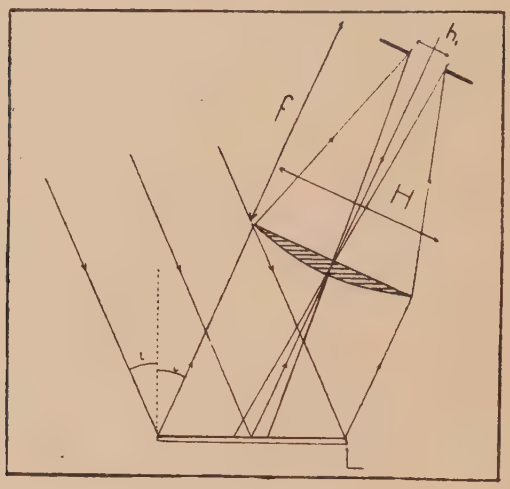


Figure 11

Ces nombres sont égaux ou supérieurs à ceux qui correspondent au monochromateur décrit au début de ce mémoire. Par contre les puissances utilisables sont moindres :

Pu = 8917 avec une plaque ;

Pu = 1909 avec deux plaques, et ainsi de suite.

On peut augmenter la puissance utilisable en employant des plaques LIPPMANN a plus grand nombre de pellicules (jusqu'à 150) ce qui accroît le pouvoir

réflecteur maximum et diminue surtout la largeur de bande, comme l'a montré H. E. Ives.

Enfin, Greenland (66) a obtenu des pouvoirs sélectifs de l'ordre de 50 % avec des empilements de films d'indices convenables. Mais la largeur de bande est très grande, d'après les courbes qu'il a publiées (de l'ordre de 500 angstroms).

13° *Sélectivité.* — En traçant la courbe complète $R_L = f(\lambda)$ et en intégrant graphiquement $\int R_L \, d\lambda$ on trouve : pour $\Delta\lambda = 120$ A, S=2 avec une plaque et S=9 avec edux plaques. La sélectivité est faible.

14° *Facteur de mérite.* — Pour une seule plaque, il vaut $8917 \times 2 = 17834$; pour deux plaques : $1909 \times 9 = 17181$. Il varie peu avec le nombre de plaques : ce qu'on gagne en sélectivité, on le perd en puissance. Ces chiffres sont à comparer à $2{,}10^7$, facteur de mérite d'un monochromateur à prisme comme celui que j'ai construit.

CHAPITRE II

LE CHAMP MAGNETIQUE ET SA MESURE

15° *Expériences.* — La solution de sel étudiée était placée dans la portion de champ magnétique uniforme comprise entre les pièces polaires perçées d'un électro-aimant.

J'ai utilisé surtout un électro-aimant construit aux aciéries d'Imphy et donnant un champ voisin de 30.000 oersteds dans un entrefer de 10 mm, pour un courant d'excitation de 20 ampères. Les courbes des fig. 12 et 13 et le tableau V donnent les valeurs du champ pour différents entrefer et différents courants. Elles ont été obtenues en déplaçant le long de l'axe des pièces polaires, creuses, un galet de verre d'épaisseur 4 mm, dont les faces, parallèles, étaient

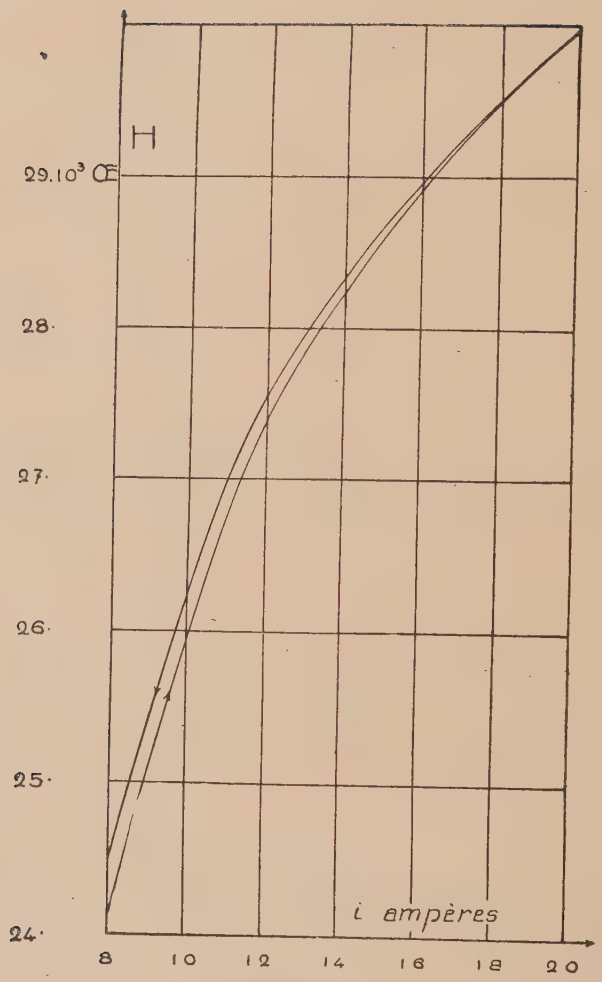


Figure 12

normales à l'axe. Ce galet était porté par une tige verticale possédant trois degrés de liberté, avec système de blocage. L'ensemble tige-système de bloca-

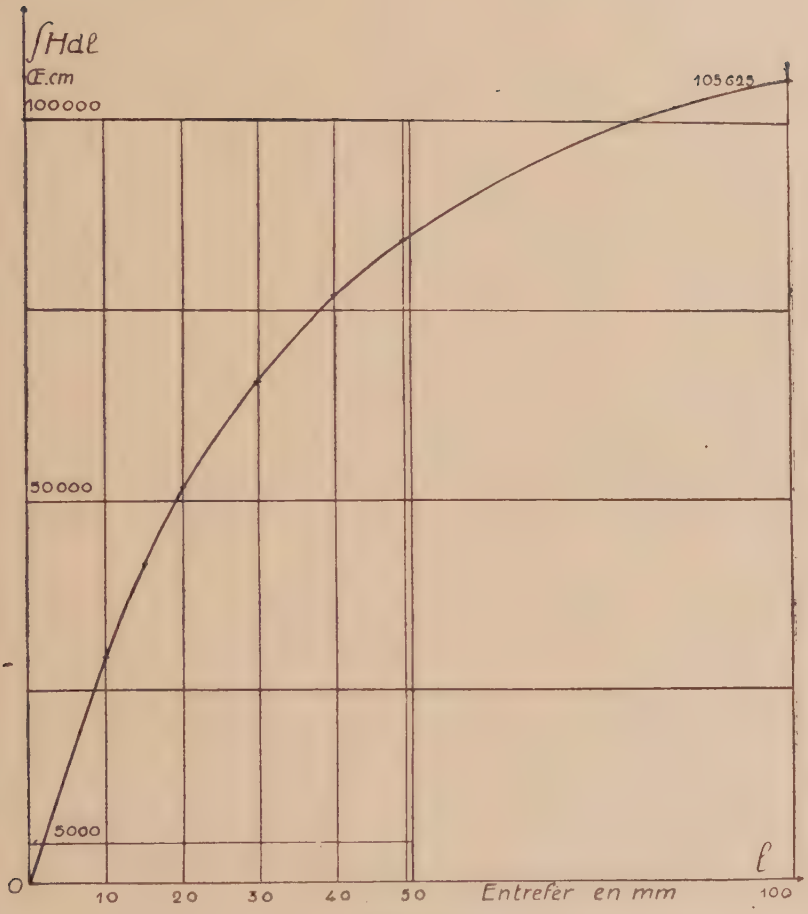


Figure 13

ge était mû par une vis micrométrique parallèle à l'axe des pièces polaires et fixée au-dessus de l'électro-aimant. J'ai vérifié que le verre du galet n'était pas trempé.

Tableau V

Electro-aimant du laboratoire de M. G. Dupouy
Valeur du champ le long de l'axe (à 0,5 % près)

Le courant d'excitation est de 20 ampères. Les pièces polaires sont tronconiques (angle 120 degrés) et percées d'un trou de diamètre 8 mm.

L'origine des abscisses est l'un des pièces. Le champ est donné en oersteds.

Entrefer (mm)

ABCISSES mm.	10	15	20	30	40	49	100
0	28435	26150	24098	21936	19333	18095	13855
2	30034	27574			20301	19073	14563
2,5			25575	22548			
4	30046					18810	
5		28280		22592	20229		14113
6,5						18260	
7,5		28280					
9						17584	
10			25951	21830	19122		12369
11						17181	
13,5						16708	
15				21769	18380		
15,5						16417	
18						16067	
20					18383	15944	10323
24,5						15860	
30							9301
40							9025
50							9004

J'ai mesuré, suivant les méthodes usuelles, la double rotation magnétique imprimée par le galet au plan de polarisation de la radiation verte du mercure, quand on inversait le sens du champ. La constante de Verdet du galet était déterminée en substituant à ce galet une petite cuve à faces plan-parallè-

les, remplie d'eau distillée, puis vide — pour éliminer l'action des lamelles de fermeture — dans le même champ.

Un deuxième électro-aimant, plus petit, construit par la maison Beaudoin, a été aussi utilisé. Il donnait un champ voisin de 20500 œrsteds dans un entrefer de 10 cm., pour une intensité de 12 ampères à travers l'enroulement.

16° *Constance du champ.* — Un aide observait le courant d'exitation de l'électro-aimant grâce à un ampèremètre à sensibilité variable système DUPOUY (47 bis) construit par la maison Chauvin et Arnoux et le maintenait constant en manœuvrant des rhéostats. La constance de la position de l'aiguille indicatrice du courant sur le cadran était assurée à 1/4 de division près *au moins*, ce qui, dans la zone utile de l'échelle dilatée, correspondait à 0,05 ampères. Or, au voisinage de 20 ampères, le champ variait, en moyenne, de 259 œrsteds par ampère, soit, pour 0,05 ampère, de 13 œrsteds. Le champ pouvait donc être considéré comme constant à moins de 13/30.000 = $4{,}3.10^{-4}$ près. Dans la zone de saturation, les effets de l'hystérésis étaient négligeables (fig. 12).

Avec le deuxième électro-aimant, j'ai constaté directement, en observant la rotation magnétique produite par un galet, que le courant variant de 11,50 à 12,00 ampères, le champ magnétique H

variait de 1,3 %. Comme le courant était maintenu constant à 0,02 ampères près (soit toujours 1/4 de division) le champ H était constant à $2{,}6.10^{-4}$ près au moins, toutes choses égales d'ailleurs.

17° *Remarques sur la mesure du champ magnétique.* — On sait que la plupart des mesures physiques se traduisent par des évaluations de longueurs : longueur dont se déplace une aiguille ou un spot sur une échelle, le ménisque d'une colonne liquide, etc.. Quand on fait une mesure relative, il faut réaliser avec le même appareil, deux mesures de longueurs : l'une de la grandeur cherchée, l'autre de la grandeur choisie pour référence. Quand on fait une mesure absolue, il faut réaliser non seulement les mesures de longueurs correspondant à la grandeur cherchée, mais encore les mesures de longueurs nécessaires à la définition géométrique des appareils de mesure et à la détermination de leurs constantes physiques.

Par exemple, mesurons un champ magnétique H au moyen de la balance de COTTON (35 bis).

1° *En valeur relative,* nous devons apprécier un déplacement du fléau dans le champ magnétique H, et un déplacement du même fléau dans un champ connu Ho, soit deux longueurs. Nous symboliserons donc cette opération par l'expression 2L.

Nous devons aussi maintenir invariable le courant dans la balance et le mesurer par le déplacement de l'aguille d'un ampèremètre : d'où encore 2 opérations 2L. Le résultat est le même si nous maintenons constante l'intensité et si nous faisons varier la masse nécessaire à l'équilibre dans chaque cas, ce qui suppose que nous avons comparé ces masses à celles du kilogramme étalon ou de ses sous-multiples : opération 2L.

Il nous faudra enfin mesurer le champ de référence Ho. Supposons que ce soit le champ magnétique à l'intérieur d'un solénoide, de dimensions convenables. Nous devrons mesurer — le nombre de spires étant compté — sa longueur Lo et le courant i qui le parcourt. Cette dernière mesure, par électrolyse, exige une pesée (2L) et une lecture de chronomètre étalonné : L.

Au total, la mesure du champ H par cette méthode sera symbolisé par 10 L.

2° *En valeur absolue*, nous devrons évaluer les termes de l'équation d'équilibre de la balance : $H.i.d.L' = m.g.L''$, soit 3 fois L pour L', L'' et d, 3 L pour i, 2 L pour m, 2 L pour g, au total 10 L comme précédemment. Ainsi, le symbole 10 L ne dépend pas de la méthode de mesure : c'est une caractéristique de l'appareil de mesure.

2° Utilisons maintenant, pour la mesure d'un champ magnétique H, la rotation imprimée par ce

champ au plan de polarisation de la lumière. Nous devrons mesurer :

a) la rotation en l'absence du champ : L ;

b) la rotation en présence du champ : L ;

c) l'épaisseur du galet : L.

Soit au total : 3L pour le champ H, 3L pour le champ Ho de référence, 4L pour la mesure de ce champ, comme précédemment. Au total 10L comme dans la méthode de la balance de COTTON.

3° Utilisons enfin la méthode d'induction. L'étalonnage du galvanomètre balistique exigera la mesure de la capacité d'un condensateur. Dans le cas le plus favorable où ce condensateur est un condensateur étalon — cylindrique par exemple — la mesure sera de symbole 3L. Il faudra mesurer aussi : le déplacement du spot du balistique (L) ; la force électromotrice de la pile de charge, comparée, par la méthode d'opposition à une pile étalon (4L) ; la surface de la bobine exploratrice (2L) ; la résistance du circuit (2L, au pont de Wheatstone) ; la nouvelle indication du balistique (L). Au total, cette méthode sera symbolisée par 13L. Elle sera donc moins précise que les précédentes, qui exigent l'appréciation d'un moins grand nombre de longueurs.

18° *Méthode simple de mesure d'un champ magnétique.* — Je me suis proposé de réaliser un dispositif comportant un symbole de degré assez

petit. C'est le dispositif suivant, qui rappelle le galvanomètre à corde. Deux tiges rigides en cuivre (fig. 14), vissées parallèlement dans un morceau d'ébonite, amènent un courant d'intensité constante i, dans un fil fin AB, légèrement tendu. Ce fil est placé dans le champ magnétique à mesurer, normalement aux lignes de forces. Quand le champ magnétique H est établi, le milieu du fil subit un déplacement d qu'on mesure avec un microscope à oculaire micrométrique.

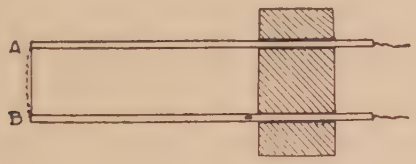


Figure 14

Les longueurs à mesurer pour la détermination du champ, si l'intensité i (L) est maintenue constante, sont : d dans le champ H, dO dans le champ Ho de référence, dont la connaissance exige 4L, au total 7L. Il faut naturellement choisir le diamètre et la nature du fil AB, ainsi que l'intensité i qui le traverse, de manière que la déviation d reste proportionnelle à la force de Laplace et qu'on puisse écrire : $H/Ho = d/d_o$.

J'ai utilisé un fil de cuivre AB de diamètre 0,08 mm,, long de 2 cm., soudé en A et B à deux tiges de cuivre de diamètre 6 mm. L'ensemble était placé dans l'entrefer (31 mm.) d'un électro-aimant de

Faraday, le plan contenant l'axe du fil et des tiges perpendiculaire à l'axe des pièces polaires. Un très petit prisme à réflexion totale permettait d'observer le déplacement d du fil AB à travers un microscope

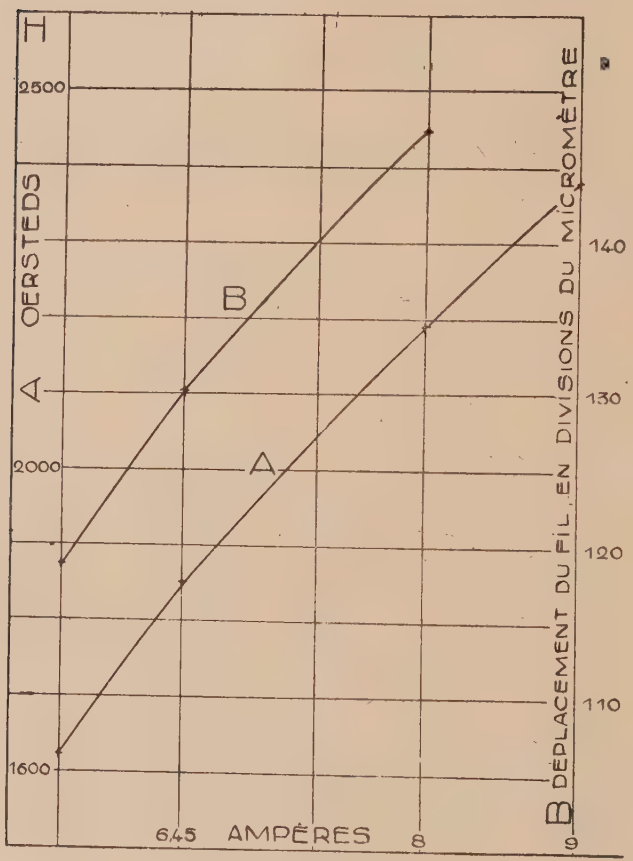


Figure 15

de comparateur, d'axe normal au plan de AB et de l'axe des pièces polaires. Chaque division du tambour entraînant le déplacement du réticule de l'ocu-

laire micrométrique correspondait à 0,5 micron. La fig. 15 traduit le résultat de mesures faites avec l'appareil. La courbe (A) représente la variation du champ magnétique H dans l'entrefer de l'électro-aimant, mesurée à la balance de COTTON. La courbe (B) représente les déplacements d du fil AB pour les mêmes valeurs du champ H. On voit que les deux courbes sont bien parallèles. L'intensité dans le fil AB était de 0,45 amp.

CHAPITRE III

LA MESURE DES ROTATIONS MAGNETIQUES

19° - 1° *Méthode visuelle.* — Pour le tracé des courbes de dispersion rotatoire point par point, j'ai utlisé cette méthode, avec les précautions d'usage signalées par G. BRUHAT, M. SCHERER et divers auteurs. Le polariseur était un prisme de Glazebrook, l'analyseur Jobin comportait un prisme de Glazebrook et un prisme de Lippich (fig. 16).

Chaque pointé pouvait être fait à 0,01 degré près. Les moyennes des divers pointés concordaient souvent à 0,005 degré près, même dans la zone d'absorption. Au milieu des bandes, le dichroisme circulaire magnétique, signalé déjà par WOOD en 1905 et par ELIAS (3) en 1911, gênait les observations et la préci-

sion était moindre : 0,03 degré, soit 1 à 2 minutes environ.

Les sources de lumière étaient : pour les mesures dans les radiations du mercure, un arc GALLOIS-BRUHAT ou une lampe Philora Philips 300 HP ; pour les mesures dans les bandes d'absorption, le Soleil. Les rayons solaires issus d'un héliostat étaient amenés, par un système de miroirs et un achromat d'ouverture 10 cm. sur la fente d'entrée du monochromateur.

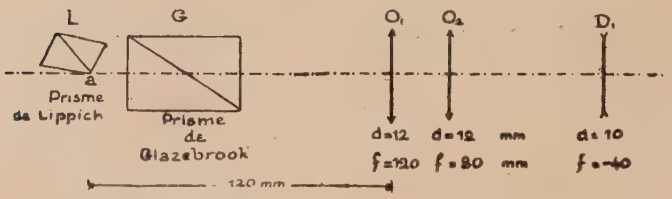


Figure 16

Dans la région verte du spectre, où l'œil est le plus sensible, cette méthode était la plus précise.

20° - 2° *Méthode photographique.* — Cette méthode, employée souvent pour la région ultra-violette du spectre, m'a servi, dans la région visible, non pas à trouver une valeur très précise de la rotation pour chaque longueur d'onde, mais à vérifier la place et la forme des courbes de dispersion rotatoire, leur position relative par rapport aux courbes d'absorption et l'influence du champ sur les courbes d'absorption. Elle consiste : a) à orienter le plan de

section principale de l'analyseur à 45 degrés de celui du polariseur en l'absence de champ magnétique ; b) à placer derrière l'analyseur la fente d'un spectographe et à prendre les photographies spectrales correspondant : 1° à un champ nul ; 2° à un champ magnétique H dans un sens ; 3° à un champ H dans

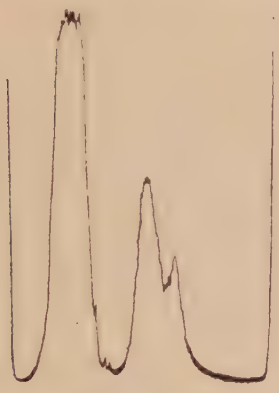


Figure 17

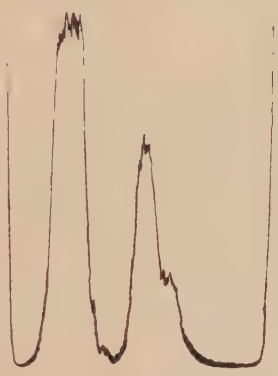


Figure 18

MICROPHOTOGRAMMES

l'autre sens. Soit α la rotation simple. Le flux lumineux qui arrive sur la plaque, pour une radiation donnée λ est de la forme :

en l'absence de champ : $\Phi = \Phi_0 \cos^2 45° = \frac{\Phi_0}{2}$

en présence du champ +H : $\Phi_1 = \Phi_0 \cos^2(45° - \alpha)$

en présence du champ —H : $\Phi_2 = \Phi_0 \cos^2(45° + \alpha)$

et, si α est petit (il ne dépasse pas 5 degrés en général :

$$\Phi_1 - \Phi_2 = 2\,\Phi_0\,\alpha$$

La différence des flux reçus sur la plaque est proportionnelle à l'angle de rotation. Si donc on enregistre au microphotomètre la densité photographique des images obtenues avec les champs magnétiques +H et —H, pour les mêmes durées de pose et la même intensité lumineuse initiale, la comparaison des courbes permettra d'évaluer les rotations.

Un monochromateur est inutile, en principe. Cependant, nous avons utilisé souvent un séparateur du type réfractomètre FERY pour éliminer des radiations parasites de la zone spectrale choisie.

Les clichés ont été développés avec les précautions signalées par LAMBREY (83) en 1928.

Si Dl est la densité du cliché impressionné par le flux Φ_1, on a : $D1 = A + \gamma \log \Phi_1 t^p$ où t est la durée de pose, p le facteur de SCHWARTZCHILD, γ le facteur de contraste de la plaque, A une constante. Le microphotomètre donne une déviation y1 pour la densité D1, une déviation y2 pour la densité D2, et l'on a :

$D1 - D2 = \log y1 - \log y2 = \gamma \log \Phi_1 / \Phi_2$ d'où : $y1/y2 = (\Phi_1/\Phi_2)^\gamma$

Si γ est voisin de l'unité, ce qui est un cas fréquent, on tire de ces équations :

$$\frac{\Phi_1 - \Phi_2}{2\Phi_\alpha} = \frac{y_1 - y_2}{2 y_0} = 2\alpha \; ; \; \frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{\Delta y_0}{y_0} + \frac{\Delta(y_1 - y_2)}{y_1 - y_2}$$

Le premier terme de cette dernière équation est de l'ordre de 0,1 ; le deuxième de l'ordre de 0,01 ; $\Delta\alpha/\alpha$ est donc de l'ordre de 1/10.

La méthode ne fournit donc pas la valeur des rotations avec une grande précision, mais donne l'allure correcte de la courbe de dispersion rotatoire. Sa sensibilité dépend essentiellement de celle microphotomètre. Elle a l'avantage d'être rapide et d'enregistrer d'un seul coup toute la courbe cherchée, avant que divers facteurs comme la température de la solution aient eu le temps de varier de façon appréciable. Les fig. 17 et 18 reproduisent deux enregistrements effectués.

21° - 3° *Méthode à déplacement de frange.* — J'ai réalisé une autre méthode de mesure, permettant d'obtenir également d'un seul coup toute la courbe de dispersion rotatoire dans une région donnée du spectre, mais sans intervention de la densité du cliché. En 1908, J. Becquerel (7 bis) a déjà employé une méthode répondant à ces conditions. On peut signaler aussi la méthode de F. Duberow (47) (1924) qui donne les rotations à 0,1 degré près et rappeler les mesures de dispersion rotatoire du quartz de R. Servant (124) en 1939.

Mais le déplacement d'une frange obscure est très difficile à évaluer avec précision dans une région d'absorption. Aussi ai-je cherché à mesurer, sur une

photographic, le déplacement d'une *frange brillante* et employé un procédé dérivé du principe du monochromateur de B. LYOT (89) (54).

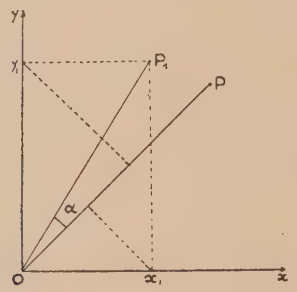


Figure 19

Le principe est le suivant : un faisceau de lumière polarisée suivant OP (fig. 19) tombe sur une lame de quartz parallèle à l'axe, dont les axes Ox et Oy sont orientés, au début de l'expérience, à 45 degrés de OP. Supposons que le plan de polarisation de la lumière incidente tourne de α à partir de la position OP et vienne en OP1. La lame laisse passer les composantes :

$$X1 = a.\cos(45° - \alpha).\cos\omega t$$

$$Y1 = a.\sin(45° - \alpha).\cos(\omega t - \varphi)$$

φ étant le retard introduit par la lame, d'épaisseur e et d'indices n_o et n_e pour la radiation λ : $\varphi = \pi e (n_e - n_o)/\lambda$

Recevons la vibration émergente sur un deuxième polariseur orienté suivant OP. Il laisse passer la

vibration $X_1\sqrt{2}+Y_1\sqrt{2}$ d'amplitude résultante A donnée par :

$$A^2=1/2\ a^2\ (1+\cos 2\alpha\cos\varphi)$$

L'intensité correspondante est $I_1 = 1/2\ I_0 \cdot (1+\cos 2\alpha\cos\varphi)$. Si nous plaçons, à la suite de ce polariseur, une deuxième lame de quartz, d'épaisseur 2e, orientée de la même façon, puis un analyseur orienté suivant OP, l'intensité émergente sera :

$$I=[1/4]I_0\ (1+\cos 2\varphi)\ (1+\cos 2\alpha\cos\varphi)$$

Dans le monochromateur de M. B. Lyot, $\alpha = O$ et à la suite du deuxième système lame-polariseur, sont placés d'autres systèmes analogues, chacun comportant une lame d'épaisseur double de celle du système qui le précède. Ici, ces systèmes empêcheraient d'obtenir le résultat cherché.

L'ensemble des deux systèmes lame-polariseur, éclairé par un faisceau parallèle de lumière blanche, fournit, au spectroscope, un système de franges sombres et de bandes lumineuses définies par l'équation :

$$\frac{d}{d\varphi}(1+\cos 2\varphi)\ (1+\cos 2\alpha\cos\varphi)=O$$

Cette équation a pour solution :

1° $\sin\varphi = O$ (bandes les plus lumineuses) ;

2° $\cos\varphi = O$ (franges sombres) ;

3° $\cos\varphi = 2/3\cos 2\alpha$ (bandes lumineuses moins nettes).

La position de ces dernières bandes dépend de l'angle α donc permettra de mesurer cet angle. Si

l'épaisseur e des lames n'est pas uniforme, les bandes brillantes dessineront, dans le plan du spectre cannelé, une courbe dont l'équation dépend des relations $e = f(y)$ où y est compté parallèlement à la fente du spectroscope, et $n_e - n_o = g(\lambda)$.

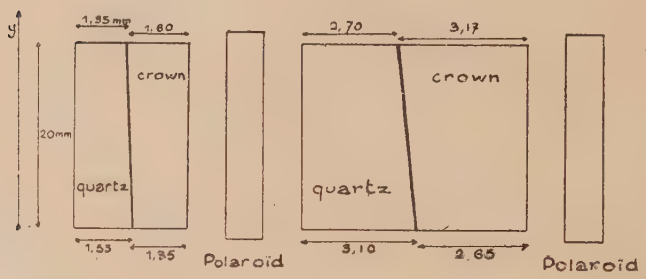


Figure 20

J'ai réalisé le dispositif suivant. La première lame de quartz est taillée suivant un prisme, dont la fig. 20 représente la section par un plan passant par l'axe longitudinal de la fente du spectroscope. Un coin de crown, d'orientation inverse, compense la déviation que la lame donnerait à un faisceau horizontal. La première lame est suivie d'un polaroïd, puis d'une deuxième lame de quartz, toujours prismatique, d'épaisseur double, et enfin d'un deuxième polaroïd. La fente du spectroscope est verticale, parallèle à Oy. Dans le plan du spectre, les cannelures brillantes auront une équation $y = f(x)$ qui dépend de la loi de dispersion du spectroscope. Le maximum d'intensité de la deuxième bande brillante, donné par l'équation $\cos \varphi_1 = -2/3 \cos 2\alpha$ se

déplace quand α varie. Le tableau VI montre que si le nombre de lames est supérieur à 2, le déplacement du milieu de la bande en fonction de α est moindre.

A chaque valeur de l'abscisse x correspond, dans le spectre, une longueur d'onde. La côte y du maximum d'intensité de la cannelure brillante dépend de φ_1, donc de α. De la courbe $y = f(x)$ dessinée par cette cannelure sur une plaque photographique placée dans le plan du spectre, on peut donc déduire la courbe de dispersion rotatoire $\alpha = F(\lambda)$. L'étalonnage se fera avec une substance de dispersion rotatoire connue, telle que l'eau.

On amène α à une valeur initiale convenable α_0 en tournant le polariseur, puis, la substance étant placée sur le trajet du faisceau, on établit le champ magnétique, qui produit une rotation s'ajoutant (ou se retranchant) à α_0.

Le maximum de sensibilité $dy/d\alpha = dy/d\varphi_1 \times d\varphi_1/d\alpha$ s'obtient en annulant la dérivée de cette quantité par rapport à α. On obtient la valeur $\alpha_M = 29°51'$. Mais cette solution ne convient pas car, à partir de la valeur $\alpha_1 = 24°5'$ correspondant à $\cos 2\alpha_1 = 2/3$ et à $\varphi_1 = 180°$, seule solution intéressante, la cannelure brillante correspondante se confond avec la cannelure symétrique par rapport à la droite $\varphi = 180°$. La fig. 21 représente ces résultats. Le déplacement du maximum M de la bande

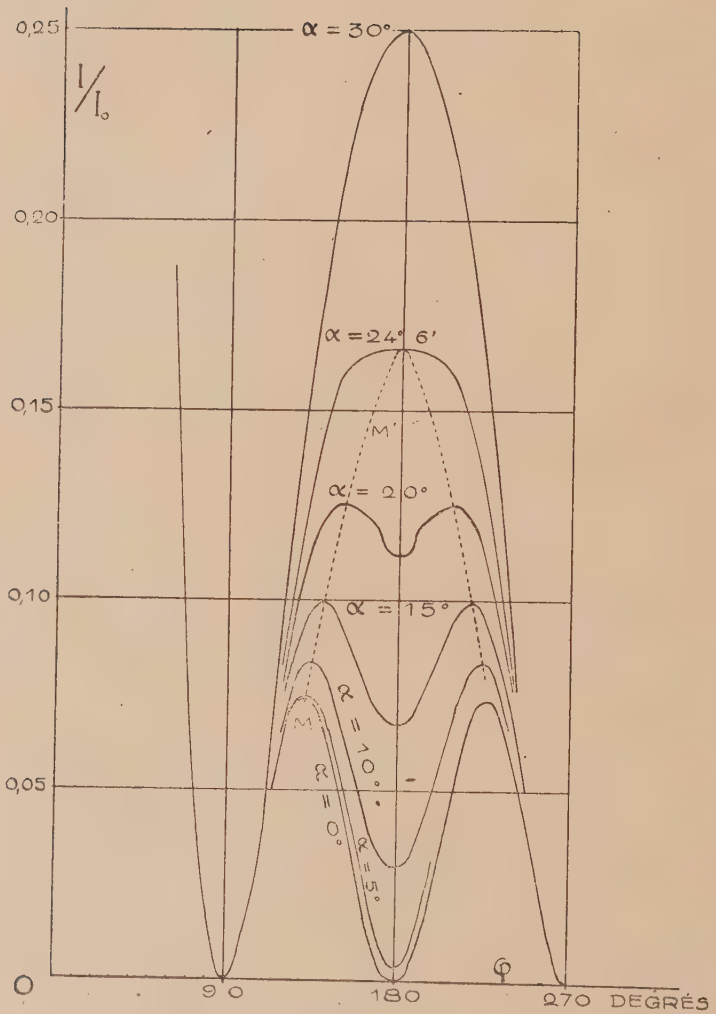

0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0
I/I₀
α = 30°
α = 24° 6'
α = 20°
α = 15°
α = 10°
α = 5°
α = 0°
M'
M
φ
90
180
270 DEGRÉS

Figure 21

brillante utile, en fonction de α est indiqué en pointillé. La valeur optimum de α est voisine de 20 degrés. Entre $\alpha = 15°$ et $\alpha = 20°$ par exemple, le déplacement du maximum M correspond à une variation de φ égale à 10°. Si l'on a choisi l'angle des prismes de quartz de manière que les épaisseurs maximum et minimum donnent sur le spectre une variation de φ égale à 90°, et si le spectre occupe une hauteur h, une rotation de 5° au voisinage de 20°, sera mesurée par un déplacement vertical du maximum égal à h/9. Si h = 30 mm., ce que j'ai obtenu avec un objectif convenable, le déplacement sera de 3,3 mm. Si l'on peut le mesurer au 1/20^{me} de millimètre près, on pourra apprécier 0,08 degré, soit 5'. Je n'ai pas pu aller plus loin, les polaroïds que j'ai utilisés comme polariseurs présentant un défaut signalé aussi par M. B. LYOT : des raies transversales, dues à la diffusion de la lumière par les cristaux actifs du polaroïd. La planche I montre quelques-uns des résultats obtenus.

Un avantage de la méthode est qu'elle permet de limiter, par un diaphragme de plaque, la région étudiée à la zone d'absorption, et par une pose de durée convenable (15 minutes par exemple), d'obtenir la courbe des rotations dans cette zone.

L'ellipticité $b/a = tg\Theta \neq 0$, due au dichroïsme circulaire magnétique, modifie un peu le résultat des mesures. Comme elle est faible (de l'ordre de quel-

TABLEAU VI

Valeurs de $y = 2I/I_o = (1 + \cos 2\alpha \cos\varphi)\cos^2 1/2 n\varphi$ pour diverses valeurs de n et α

φ	$\alpha = 0$				$\alpha = 10°$				$\alpha = 20°$				$\alpha = 30°$			
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
0	2	2	2	2	1,940	1,940	1,940	1,940	1,766	1,766	1,766	1,766	1,500	1,500	1,500	1,500
10	1,969	1,924	1,852	1,753	1,914	1,868	1,797	1,701	1,741	1,700	1,636	1,549	1,481	1,446	1,392	1,317
20	1,881	1,712	1,455	1,139	1,827	1,664	1,413	1,105	1,668	1,518	1,290	1,010	1,426	1,298	1,102	0,863
30	1,741	1,400	0,933	0,466	1,692	1.360	0,720	0,453	1,552	1,246	0,831	0,416	1,337	1,074	0,716	0,358
40	1,559	1,036	0,441	0,053	1,519	1,010	0,430	0,052	1,337	0,932	0,387	0,047	1,221	0,812	0.346	0,042
50	1,350	0,678	0,110	0,049	1,318	0,662	0,107	0,048	1,226	0,614	0,100	0,045	1,085	0,546	0,088	0,040
60	1,115	0,374	0,000	0,375	1,102	0,368	0	0,367	1,013	0,346	0	0,338	0,937	0,312	0	0,312
70	0,900	0,156	0,090	0,787	0,886	0,154	0,088	0,775	0,847	0,147	0,084	0,741	0,786	0,137	0,079	0,687
80	0,689	0,035	0,293	1,037	0,682	0,035	0,291	1,027	0,665	0,034	0,283	1,001	0,638	0,033	0,272	0,960
90	0,500	0	0,500	1	0,500	0	0,500	1	0,500	0	0,500	1	0,500	0	0,500	1
100	0,341	0,025	0,619	0,729	0,346	0,025	0,623	0,739	0,358	0,026	0,650	0,766	0,377	0,027	0,685	0,806
110	0,216	0,077	0,614	0,386	0,223	0,079	0,633	0,398	0,243	0,086	0,688	0,433	0,273	0,097	0,773	0,486
120	0,125	0,125	0,500	0,125	0,132	0,132	0,530	0,132	0,154	0,154	0,617	0,154	0,187	0,188	0,750	0,187
130	0,064	0,147	0,333	0,011	0,071	0,163	0,369	0,012	0,091	0,210	0,474	0,015	0,121	0,280	0,633	0,021
140	0,027	0,137	0,175	0,007	0,033	0,164	0,210	0,084	0,048	0,242	0,310	0,012	0,072	0,362	0,463	0,019
150	0,009	0,100	0,067	0,033	0,008	0,139	0,099	0,046	0,023	0,252	0,168	0,084	0,038	0,424	0,284	0,142
160	0,002	0,053	0,015	0,035	0,002	0,103	0,029	0,068	0,008	0,247	0,070	0,164	0,016	0,468	0,132	0,311
170	0,000	0,011	0,001	0,013	0,000	0,072	0,005	0,066	0,000	0,239	0,016	0,217	0,004	0,492	0,034	0,449
180	0	0	0	0	0	0,060	0	0,060	0	0,234	0	0,234	0	0,500	0	0,500

PLANCHE I

Aspect initial (polariseur à 20°)

Aspect après rotation de 5° du polariseur

+ H

— H

Chlorure de Néodyme
Bande 5090-5129 Angstrôms

ques minutes), on montre facilement, qu'en première approximation, elle multiplie l'angle α par le facteur $(1+2\theta+3\Theta^2/4)$, de l'ordre de 1,003 dans nos expériences.

22° - 4° *Une méthode photoélectrique est-elle avantageuse ?* — L'emploi des cellules photoélectriques en polarimétrie a fait l'objet de plusieurs travaux, en particulier d'un mémoire de G. BRUHAT et P. CHATELAIN (25) en 1933. Ces travaux ont surtout trait à la région ultra-violette du spectre. La méthode aurait l'avantage de permettre un tracé continu de la courbe de dispersion rotatoire, au moyen d'un galvanomètre enregistreur du courant photoélectrique. J'ai cherché à quelles conditions elle pourrait avoir, dans le domaine visible, une précision égale ou supérieure à celle de la méthode visuelle.

La mesure photoléectrique d'une rotation se fait de la façon suivante. Les plans de section principale du polariseur et de l'analyseur faisant entre eux un angle α, on observe la déviation du galvanomètre lié à la cellule réceptrice, qui mesure le flux $\phi = \phi_0 \cdot \cos^2 \alpha$ transmis par l'analyseur. On produit ensuite la rotation $\Delta\alpha$ à mesurer. Le flux devient $\phi + \Delta\phi$ et l'on a : $\Delta\phi = \phi_0 \sin 2\alpha \cdot \Delta\alpha$ d'où $\Delta\alpha = \Delta\phi / \phi_0 \cdot \sin 2\alpha$ et si l'on choisit $\alpha = 45°$: $\Delta\alpha = \Delta\phi / \phi_0 = \Delta\phi / 2\phi$ et enfin, en passant aux courants photoélectriques, proportionnels aux flux: $\Delta\alpha = \Delta i / i$

On éclaire avec le Soleil. Le flux reçu sur un objectif de 8 cm. d'ouverture utile est de l'ordre de 500 lumens. Trois réflexions, sur trois miroirs argentés sur leur face postérieure, laissant passer $(0{,}67)^3$ 500 = 150 lumens. L'image du Soleil a 1 cm. de dia-

mètre. La fente d'entrée du monochromateur, ouverte à la largeur 1 mm., laisse passer la fraction $0,4/\pi$, soit 19 lumens.

Entre 4000 et 6000 angstroms, une bande de 2 angstroms comprendra, en moyenne 4.10^{-4} du flux sortant, soit $3.6.10^{-3}$ lumen. Après la traversée du polarimètre, le flux sera réduit de moitié par le polariseur et d'autant par l'analyseur, les divers systèmes optiques ne laisseront passer que 0,8 et enfin, la solution absorbante réduira le flux qu'elle reçoit dans le rapport e-k CL soit, pour k=4 et CL=1,5, $e^{-6}=0.0024$. Au total, le flux qui pénètre dans l'œil ou dans le système photoélectrique atteindra environ $1,6.10^{-6}$ lumen. Pour un tel flux, une cellule photoélectrique à vide fournira un courant de l'ordre de 2.10^{-11} ampères. Pour atteindre la précision des mesures visuelles, il faudrait mesurer avec exactitude, au moyen du même appareil, le dix millième de cette intensité, soit 2.10^{-15} ampère. Ce n'est pas impossible avec un électromètre ; mais si l'appareil fournit, sur échelle à 2 mètres, une déviation de 500 mm. pour 10^{-11} ampère, il faudrait apprécier un déplacement du spot de $1/20^{\text{mo}}$ de mm. : les fluctuations du courant d'obscurité (de l'ordre de 10^{-12} ampères) entraînent des déviations certainement supérieures à ce chiffre.

En définitive, la difficulté ne vient pas du manque de sensibilité des cellules, qui ne peuvent déceler,

comme le ferait l'œil, un flux de 10^{-13} lumen, elle vient de l'incertitude relative sur la mesure de l'intensité des courants. G. BRUHAT et P. CHATELAIN n'ont pu dépasser la précision du millième. Il ne semble pas que, même en maintenant le courant d'obscurité constant à un millième près, ainsi que le signalent G. A. BOUTRY (18) et L. CAPDECOMME (32) on puise aller au delà. Les multiplicateurs électroniques, les amplificateurs, les compteurs de photons donnent lieu aux mêmes critiques : leur précision relative va difficilement au 1/10000me.

23. - 5° *Mesure du dichroisme circulaire magnétique.* — N'ayant pu utiliser l'appareil de CHAUMONT, je n'ai effectué la mesure du dichroïsme circulaire que dans un cas particulier où la rotation magnétique était faible et où l'ellipticité était inférieure au demi-angle de pénombre. J'ai utilisé la méthode de CHAUVIN (34) (37) avec les lames quart d'onde portées par un polarimètre-ellipsomètre Jobin et Yvon.

CHAPITRE IV

MESURE DES INDICES ET COURBE DE DISPERSION

24° *Expériences.* — La mesure des indices et la détermination de la courbe de dispersion sont importantes pour vérifier les formules théoriques qui lient la réfractivité et la dérivée $dn/d\lambda$ au pouvoir rotatoire magnétique. J'ai d'abord utilisé la méthode bien connue du prisme et du goniomètre. La solution, placée dans une cuve prismatique fermée par des lames parallèles était disposée sur la plateforme d'un goniomètre, l'arête du prisme perpendiculaire au plan, horizontal de la plateforme. La mesure de l'angle du prisme et du minimum de déviation, pour diverses radiations monochromatiques, donnait l'indice de réfraction pour ces radiations. En lumière blanche, j'ai aussi déterminé le

minimum de déviation correspondant aux bords des bandes d'absorption, assez nettes. Mais à l'intérieur des bandes, les pointés manquaient de précision, même avec un arc au fer ou au cuivre comme source de lumière et une plaque photographique comme récepteur.

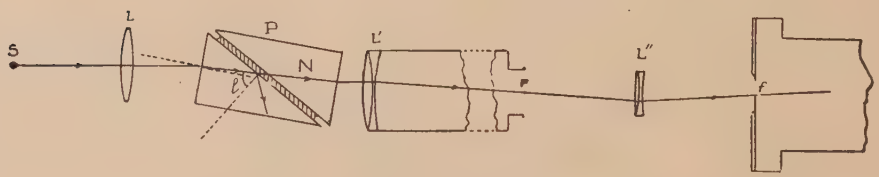


Figure 22

J'ai alors utilisé la méthode de la réflexion totale et le réfractomètre d'ABBE, dans le montage suivant, qui ne semble pas avoir été employé jusqu'ici. Un réfractomètre d'ABBE, éclairé en lumière blanche, était muni, entre ses prismes (fig. 22) d'une goutte de la solution d'indice à mesurer. Dans la lunette, la ligne de séparation correspondant au passage de la zone de réflexion totale à la zone de réfraction, au lieu d'être nette, comme en lumière monochromatique, formait une large bande irisée résultant de la superposition ou juxtaposition des lignes de séparation pour les diverses radiations. En recevant la lumière issue de l'objectif de la lunette sur la fente d'un petit spectrographe, orientée normalement à la

ligne de séparation, on obtenait sur la plaque spectrographique, l'image continue des positions de la ligne de séparation pour les diverses radiations, c'est-à-dire la courbe de dispersion, si l'on prenait soin de mesurer l'indice pour l'une des radiations, sur le secteur divisé du réfractomètre, et si l'on photographiait, sur la même plaque, un spectre de raies connues.

J'ai photographié côte à côte :

a) la courbe de séparation donnée par le réfractomètre à travers le spectrographe.

b) un spectre d'une lampe au rubidium, donnant un assez grand nombre de raies dans la région verte choisie ;

c) un spectre d'absorption ordinaire du liquide même dont l'indice de réfraction est mesuré.

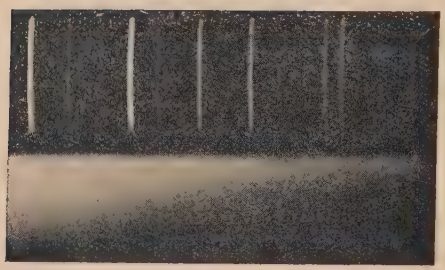
Des photographies relatives à l'indice de l'eau, obtenues avec le même dispositif, ont été également faites pour évaluer le déplacement de la ligne de séparation correspondant à une variation d'indice donnée (1).

Les photographies de la planche II reproduisent des agrandissements des clichés obtenus.

---

(1) Dans les calculs effectifs de l'indice, on a tenu compte de la courbure des images de la fente d'entrée donnée par le spectographe.

PLANCHE II



Raies de Rubidium

Eau distillée

Raies de Rubidium

Absorption de Cl_3Nd solution 1

Absorption de Cl_3Nd solution 2

Absorption de $(NO_3)^3Nd$ solut. nouv.

Cl_3Nd—No2 au réfractomètre Abbe

$(NO_3)^3Nd$ nouv. au réfractomètre

25° *Précision.* — Entre 5095 et 5425 angstroms, le déplacement de la ligne de séparation est de 1,56 mm. sur le cliché, et la variation correspondance de l'indice de l'eau est 0,00143. Comme j'ai pu mesurer, au comparateur, le déplacement de la ligne de séparation à 0,05 mm. près, l'incertitude absolue est $0.05 \times 0.00143 : 1,56 = 4,6.10^{-5}$.

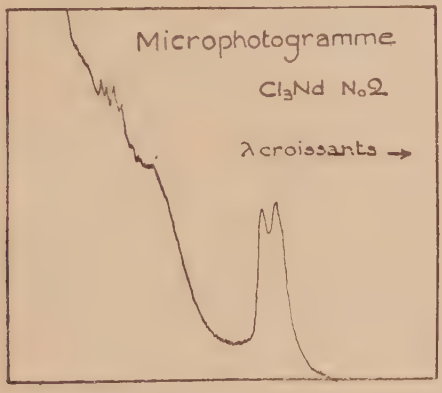


Figure 23

J'ai pu aussi tracer directement une courbe des indices, en faisant passer le cliché, l'axe des longueurs d'onde étant horizontal, devant la fente fine et verticale (0,1 mm.) d'un microphotomètre enregistreur. La quantité de lumière qui traverse la plaque et atteint la cellule photoélectrique de l'appareil varie linéairement en fonction de l'ordonnée y (sauf dans une raie d'absorption) et le courant photoélectrique enregistré est une fonction linéaire de l'indice n. (fig. 23).

DEUXIÈME PARTIE

LES RESULTATS ET LEUR INTERPRETATION

CHAPITRE PREMIER

LES BANDES D'ABSORPTION DES SOLUTIONS

26° - 1° *Solutions étudiées.* – Les solutions suivantes ont servi aux expériences :

a) Solution de chlorure de Néodyme N° 1 - solution ancienne, utilisée déjà par plusieurs chercheurs et contenant, à l'origine : 0.3018 gr. de sel par gramme de solution.

b) Solution de chlorure de Néodyme N° 2, reçue en tube scellé, et contenant, à l'origine, 0,168 gr. de métal par gramme de solution.

c) Solution de nitrate de néodyme, reçue en tube scellé, et contenant à l'origine, 0,176 gr. par gramme de solution.

d) Solution de nitrate double de néodyme et magnésium, contenant par gramme de solution: Nd 0,11806 gr., Mg 0,02985 gr., NO^3 0,30430 gr., NO ^{3}H libre 0,0057, H^2O 0,54232 gr. Cette solution avait été utilisée en 1936, par G. DUPOUY (48) pour ses mesures thermomagnétiques.

e) Solution de nitrate de Samarium, reçue en tube scellé et contenant 0,186 gr. de métal par gramme de solution.

f) Solution de chlorure de Samarium, contenant 0,4677 gr. de métal par gramme de solution.

Toutes ces solutions provenaient du Laboratoire de G. URBAIN et nous ont été aimablement prêtées par F. TROMBE (134).

Dans certaines cuves destinées à la mesure des rotations magnétiques, j'ai constaté que, malgré un bouchage à la cire, l'eau des solutions s'évaporait lentement. La mesure de cette perte de poids — de l'ordre de 0,1 milligramme par jour — et les mesures de l'indice et de la densité, m'ont permis de préciser la concentration des solutions à chaque opération nouvelle.

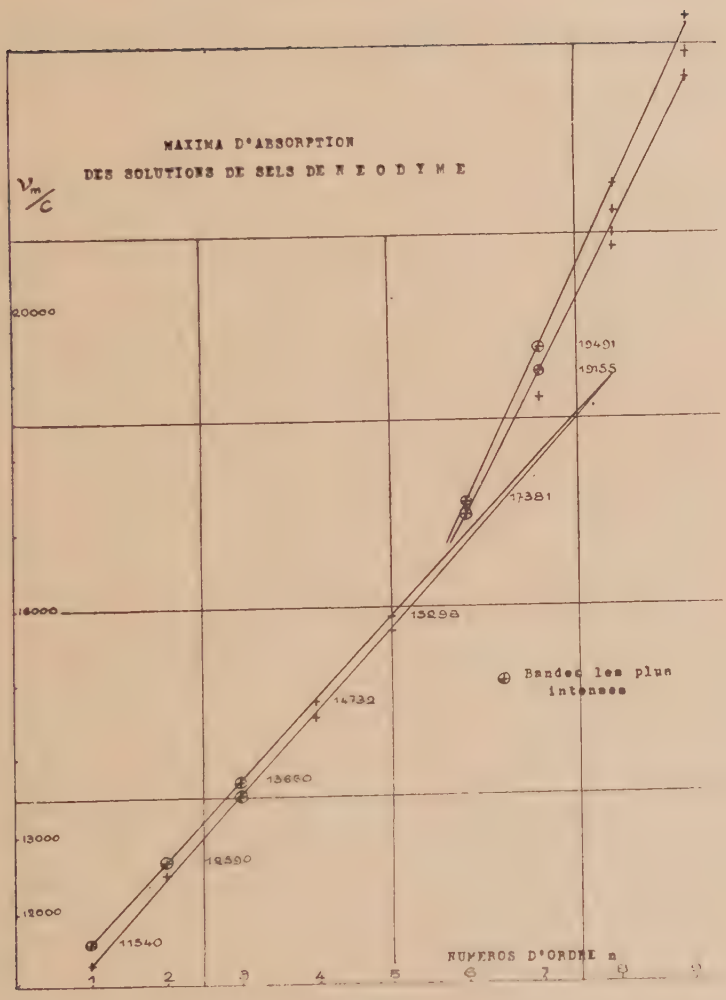

MAXIMA D'ABSORPTION
DES SOLUTIONS DE SELS DE N E O D Y M E
ν_m/c
20000
19401
19155
17381
16000
15298
14732
13660
13000
12590
12000
11540
NUMEROS D'ORDRE n
1
2
3
4
5
6
7
8
9
Bandes les plus intenses

Figure 24

27° - 2° *Les bandes d'absorption des sels de néodyme.* — Avant d'aborder l'étude des résultats de nos mesures dans les bandes d'absorption, indiquons quelques caractères de ces bandes.

A la température ordinaire, les solutions de sels de Néodyme présentent des bandes d'absorption assez étroites. Elles ont été étudiées notamment par C. J. GORTER, J. G. HOOGSCHAGEN et B. P. SNOECK (164) en 1943, au moyen d'une méthode photoélectrique précise. Le coefficient d'absorption α est défini par : α CL=Log I_0 /I où C est la concentration, en molécule-gramme de sel dissous par litre de solution, L est l'épaisseur traversée par la lumière, d'intensité I_0 à l'entrée, I à la sortie de la cuve contenant la solution absorbante. Ce coefficient atteint 30 pour la bande la plus intense, dans le rouge, et varie de 4 à 10 pour les bandes qui ont fait l'objet de nos mesures.

En appelant « largeur de bande » l'intervalle qui sépare deux valeurs du coefficient d'absorption égales à la moitié de sa valeur maximum dans la bande considérée, on obtient les chiffres suivants pour les principales bandes :

TABLEAU VII

Nombre de ondes du maximum de la bande (cm^{-1})	Longueurs d'ondes (angstroms)	Largeur de bande (cm^{-1})	Largeur de bande (angstroms)
11540	8660	118	88,5
12520-12590	7940-7985	7940 : 59	37
		ens : 177	111
13510	7400	177	97
13660	7320	59	32
17284-17381	5784-5752	236	78
19155	5219	147	40

J'ai cherché à représenter, par une relation empirique, les nombres d'ondes ν/c des maxima d'absorption des bandes principales. Deux relations, traduites par deux droites de la fig. 24 représentent l'emplacement des maxima, à moins de 5.10^{-3} près, en fonction des nombres entiers successifs attribués chacun à un groupe de bandes :

(1) $\nu/c = 10450,5 + 1089,5.\ n$ où $n. = 1,2,3,4,5.$

et (2) $\nu/c = 4333 + 2174,7\ .n$ où $n = 6,7,8,9.$

La pente de la deuxième droite est sensiblement double de celle de la première. Le tableau suivant montre l'approximation de ces formules :

TABLEAU VIII

n	valeurs de ν/c (cm^{-1}) calculées ⟷ mesurées		écarts °/₀
1	11540	11539	$+10^{-4}$
2	12590	12629,5	-3.10^{-3}
3	13660	13719	-5.10^{-3}
4	14732	14808,5	-5.10^{-3}
5	15898	15898	0
6	17381	17381	0
7	19491-19640	19556	$+3,4.10^{-3}$
8	21677	21731	$+2,6.10^{-3}$
9	23905	23905	0

Les formules (1) et (2) semblent justifier la théorie de DORFMANN (46) (1923) pour les corps paramagnétiques. D'après cet auteur, les fréquences d'absorption des substances paramagnétiques sont données par une expression de la forme :

$$\nu/c = (j_2 - j_1)\ Hi\ e/\pi c\ mc$$

ou Hi serait le « champ magnétique interne » (« champ moléculaire » de P. WEISS) (1) j1 et j2 sont des nombres représentant des états quantiques ou quanta équatoriaux j2=2,3,4,5,6... La formule traduit le saut E(+Hi)— E(-Hi) de l'état d'énergie E(+Hi) à l'état E(-Hi) provoqué par le renversement

(1) D'après PENNEY et SCHLAPP (*Phys. Rev.* 41, 1932, p. 194), ce « champ moléculaire » n'aurait aucune existence physique réelle.

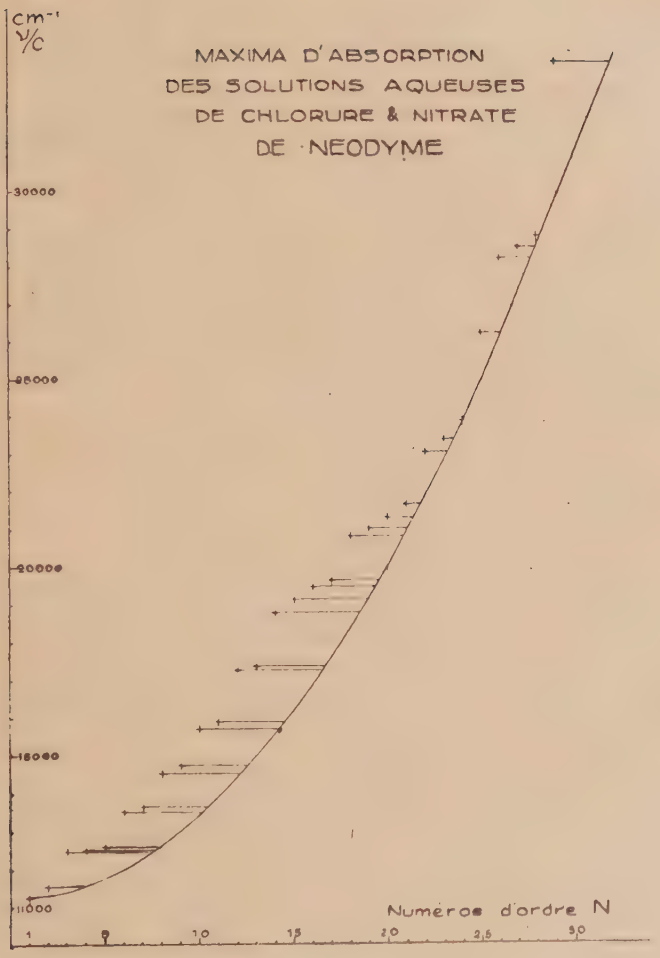


Figure 25

du porteur de magnétisme, de moment $\mu = eh/2\pi m$ e étant la charge, m la masse électroniques, h la constante de PLANCK. Sans doute, avons-nous affaire ici à des bandes complexes, qui se résolvent, à basse température, en groupes de raies plus étroites, mais

la loi linéaire pourra s'appliquer, comme nous le verrons, à certaines raies des groupes.

Si l'on pose : $j2-j1=a+n$ ($n=1,2,3...$, les équations (1) et (2) donnent : (1) $a=9,59$ et $Hi=5,8.10^6$ oers. et (2) : $a=1,99$ et $Hi=11,6.10^6$ oers. (2)

Notons que DORFMANN calcule, pour le fer et le nickel des champs internes du même ordre de grandeur : $6,75.10^6$ pour Fe et $5,25.10^6$ pour Ni, valeurs du même ordre aussi que celles données par P. WEISS : $6,53.10^6$ (Fe) et $6,3.10^6$ (Ni).

On pourrait aussi écrire, en faisant intervenir un autre saut quantique :

$$h\nu = Eo - E\acute{o} + (j_2 - j_1)\, Hi\, he/\pi m$$

et, en posant, $j2-j1=n$, on trouverait la même valeur pour Hi et, dans le premier cas, $Eo-E\acute{o}$ correspondrait à une radiation de longueur d'onde 9570 A, dans le deuxième cas à une radiation de longueur d'onde 23080 A.

Sur la fig. 25, j'ai affecté les 29 bandes d'un numéro entier de 1 à 29, par ordre de fréquence croissante. Les points figuratifs des maxima sont tous compris entre les paraboles : $\nu/c = 22n^2 + 11228$ et $\nu/c = 42,2\, n^2 + 11207,8$, dont seule la première a été tracée.

Une classification des raies d'absorption des sels de Néodyme a été donnée, en 1939, par EWALD (53)

---

(2) L'existence de deux valeurs de H est en accord avec le travail de G. DUPOUY (49) (1935) sur la dualité d'état des paramagnétiques.

qui a étudié les spectres d'absorption à basse tempértaure (notamment dans l'hydrogène liquide) de divers sels solides : nitrates doubles de néodyme-magnésium et de néodyme-zinc, sulfate, nitrate, bromate, chlorure de néodyme.

Dans ses expériences il a noté des raies d'absorption fines, groupées autour des mêmes fréquences pour les divers sels, la structure du groupement variant avec l'anion et avec le réseau cristallin par une sorte d'effet STARK interne, selon l'hypothèse de BETHE (13 bis).

EWALD distingue :

1° *des groupes de raies fortes*, qu'il considère liées à des sauts électroniques purs, à partir d'un niveau fondamental qui peut être dédoublé, par effet STARK, en niveaux notés I et II ;

2° *des groupes de raies faibles* étroites, qui répètent la disposition des groupes de raies fortes du côté des petites longueurs d'onde. Leurs distances $\Delta \nu/c$ (en cm^{-1}) aux raies fortes homologues sont sensiblement égales aux fréquences propres des anions et de l'eau de cristallisation, fréquences données par l'effet RAMAN. Ces raies peuvent être considérées comme résultant de la combinaison des « sauts électroniques » des ions Nd^{+++} et des vibrations propres des anions voisins et de l'eau de cristallisation ;

3° *des raies faibles, diffuses,* très sensibles aux changements des éléments du réseau cristallin : elles se déplacent vers le rouge (de 10 cm^{-1} environ) quand on remplace l'eau H^2O par D^2O, et le deuxième cathion du sel double par un cathion plus lourd. Elles résulteraient de combinaisons de « sauts électroniques » et de vibrations du réseau.

Quand la température croît, les raies des divers groupes s'élargissent et tendent à se confondre en « bandes ». Par exemple, les raies 17335 et 17350 cm^{-1} du nitrate double de néodyme-zinc, très distinctes à 20°K sont confondues à 140°K en une bande de largeur 30 cm^{-1} environ, d'après la photographie publiée par EWALD.

Entre 7400 et 4700 angstroms, EWALD distingue 6 groupes de raies, qu'il note A. B. C. D. E. F. Il faudrait y ajouter, d'après les résultats de GORTER (64) deux groupes de raies entre 7500 et 9000 angstroms et quatre groupes entre 4700 et 2900 angstroms.

Dans le tableau IX, je reproduis les nombres d'ondes des deux raies extrêmes de chaque groupe de raies fortes, ainsi que ceux des maxima d'absorption des solutions, publiés par les auteurs cités et confirmés par mes expériences.

TABLEAU IX

Groupes	Sels	Nombres d'ondes des termes fondamentaux extrêmes et nombres de raies de groupe I		II		Moyennes	Maxima des solutions
A	Nitrate Mg-Nd	13514-13864	5	13811	1	13764	13510
	Nitrate Nd	13453-13678	6	13423-13625	4	13573	13660
	Chlorure Nd	13509-13656	8	13346-13422	2	13384	—
B	Nitrate Mg-Nd	14968-15021	4	14934	1	14983	14732
	Nitrate Nd	14776-14888	5	14745-14832	4	14812	14537
	Chlorure Nd	14687-14863	5	14625-14745	4	14727	—
C	Nitrate Mg-Nd	16062-16264	3	—	0	16160	15898

	Nitrate Nd	15961-16075	6	15931-16024	5	15996	15696
	Chlorure Nd	15886-16051	5	15824-15960	4	15926	—
D	Nitrate Mg-Nd	17322-17658	4	17288-17351	3	17388	17284
	Nitrate Nd	17169-17498	7	17139-17289	3	17318	17381
	Chlorure Nd	17129-17474	6	17068-17413	3	17251	—
E	Nitrate Mg-Nd	19183-19503	4	19150-19469	4	19275	19155
	Nitrate Nd	19060-19244	4	19031-19139	3	19124	—
	Chlorure Nd	19001-19770	7	18940-19001	3	19055	—
F	Nitrate Mg-Nd	—	0	—	0		
	Nitrate Nd	19518-19579	4	19489-19511	2	19534	19491
	Chlorure Nd	19515-19540	3	19453-19477	3	19495	19640

On remarque que, pour les groupes A. B. C. les fréquences des maxima d'absorption des solutions sont au-dessous des fréquences moyennes des raies, pour les groupes D. E. F. elles sont au-dessus.

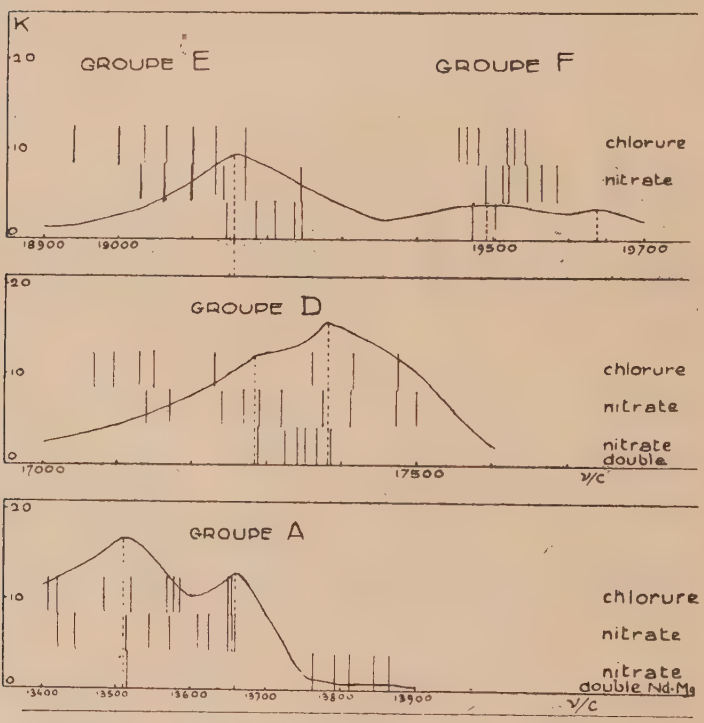


Figure 26

La fig. 26 représente les termes fondamentaux des trois sels étudiés, ainsi que l'absorption donnée par GORTER, HOOGSCHAGEN et SNOECK (64) pour la même région spectrale.

J'ai relevé quelques relations linéaires entre les fréquences des raies de divers groupes. Par exemple, les raies du nitrate 13678, 14842, 16007, 17169 sont sur la droite : $\nu/c = 10187 + 1163{,}7\ .n$, où $n = 3{,}4$, 5,6, — comme le montre le tableau ci-dessous.

n	ν/c mesuré	ν/c calculé
3	13678	13678,2
4	14842	14841,7
5	16007	16005,3
6	17169	17169

Le coefficient angulaire de cette droite donne une valeur de la quantité Hi du même ordre de grandeur que celle qui a été calculée plus haut : la différence n'est que de 7 %.

28° - 3° *Relation entre le coefficient d'absorption et la concentration.* — A l'intérieur des bandes d'absorption, les solutions ne suivent pas la loi de Beer (13). Voici les nombres que j'ai calculés en partant des courbes publiées par Elias (50) et par Gorter (64).

TABLEAU X

Longueurs d'onde (Angstroms)	Cœfficients d'absortion moléculaire pour les concentrations C (en molég. gr/litre)			
	C = 0.171	C = 0,322	C=0.738	C=2.304
5050	1,8	1,8	1,9	1,6
5100	3,1	3,2	4,0	3,3
5150		3,1	2,7	2,2
5200		6,2	5,8	4,2
5219 (max)		9,93	8,92	5,74
5250		3,8	3,9	3,5
5300		1,6	1,4	1,2
5752 (max)	16,7	14	14	9,3

La courbe de la fig. 27 traduit la variation, au maximum de la bande 5219 A.

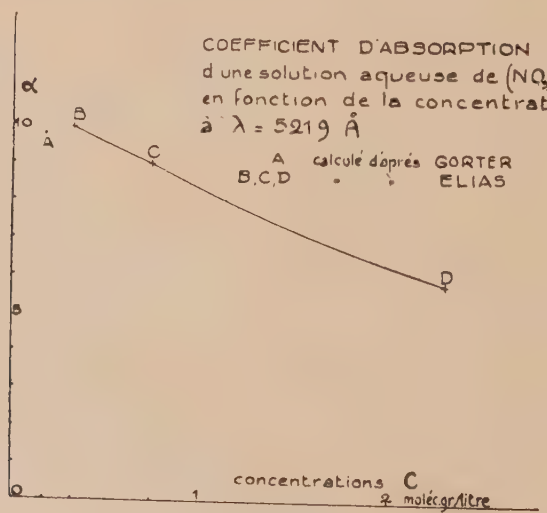


Figure 27

C'est aux maxima des bandes d'absorption que les chiffres sont déterminés avec la plus grande approximation relative (de l'ordre de 5 %).

Si l'on cherche à représenter la variation du coefficient α en fonction de la concentration C, pour les maxima d'absorption, on trouve une relation algébrique dont les premiers termes, de signes contraires, sont analogues aux premiers termes du développement en série de l'exponentielle e^{-bC}. J'ai donc utilisé la relation : $\alpha m = a.e^{-bC}$

A 5219 A, on trouve : a = 11, b = 0,28, ce qui donne, pour C = 0,322 α m = 10,05 au lieu de 9,93 (différence : 1,2 %).

A 5752 A, l'incertitude des mesures est plus grande. On trouve a = 17, b = 0,26, d'où, pour C = 0.322, α m = 15,5 au lieu de 14 (différence 10 %) et pour 0,171, α m = 16,3 au lieu de 16,7 (différence : 2,5 %).

29° - 4° *Variation de la longueur d'onde du maximum d'absorption avec la concentration.* Cette variation est déjà décelable, pour certaines bandes, sur les courbes d'ELIAS, d'où je tire le tableau :

Bande	Position du maximum d'absorption pour les concentrations :		
	C = 0.322	C = 0.738	C = 2,304
5090	5086	5088	5096
5219	5220	5220	5220

On voit que le maximum de la bande 5090 (selon les mesures de GORTER) est déplacé vers le rouge de 10 A quand la concentration croît de 0,322 à 2,304 molée. gr/litre. Le déplacement est d'ailleurs sensiblement proportionnel à l'accroissement de la concentration. Les maxima d'autres bandes, comme la bande 5219, ne paraissent pas se déplacer de façon mesurable, quand la concentration varie.

En 1930, SELWOOD (117) a montré que les bandes des solutions de nitrate et chlorure de néodyme étaient généralement déplacées vers le rouge par un accroissement de la concentration. Le déplacement pouvait atteindre 20 A quand la concentration moléculaire passait de 0,3 à 5 (cristal du sel).

30° - 5° *Largeur de bande.* — Les largeurs de bande, mesurées sur les courbes des auteurs cités et sur celles que j'ai tracées expérimentalement, ont les valeurs suivantes :

Bande	Largeur de bande Γ pour C =				
	0,171	0,322	0,738	0,304	2,49
5219 angstroms	40	41	48,5	72,4	76
5752 angstroms	113	118	127	164	

Ici encore, les nombres cités sont bien représentés, en fonction de la concentration, par une forme exponentielle : $\Gamma = ae^{bC}$

En prenant pour b la valeur trouvée précédemment : 0,28, on obtient a = 37,8. Le tableau suivant donne les écarts entre les résultats des mesures et les calculs.

Concentration C & auteurs		Largeur mesurée	Largeur calculée	Différences relatives
GORTER	0,171	40	39,7	—1 %
ELIAS	0,322	41	41,4	+1.5 %
ELIAS	0,738	48,5	46,6	—4 %
ELIAS	2,304	72.4	—	(servi au calc.)
MERLAND	2,49	76	76,3	+0.4 %

Les largeurs de bande n'étant mesurées qu'à 5 % près, la loi est vérifiée, à cette approximation.

A 5752 A, l'accord est moins bon, mais la bande est plus complexe. On a, pour b = 0.26, a = 97, et le tableau :

C	Γ mesuré	Γ calculé	Différences
0.171	113	102	—10%
0.322	118	106	—10%
0.738	127	118	— 8%
2.304	164	177	+ 8%
2.49	190	186	— 2%

31° - 6° *La relation entre le coefficient d'absorption et la fréquence.* — Il convient de distinguer l'absorption dite « apparente », due à la variation

de la densité de l'énergie sortant de la solution (la diffusion, notamment, modifie les trajectoires de cette énergie), de l'absorption dite « vraie », dans laquelle l'énergie lumineuse se transforme. C'est cette dernière absorption que nous envisagerons.

a) L'absorption observée est essentiellement due au cathion Nd^{+++} : c'est ce que montrent les spectres de raies des divers sels. Les raies forment des groupes très analogues et très voisins pour les divers sels. Seule la répartition des raies à l'intérieur de chaque groupe change un peu avec l'anion et traduit son influence et celle du solvant.

b) La théorie électromagnétique classique (96) (99) conduit aux formules suivantes, pour l'indice de réfraction n et l'indice d'extinction x d'une substance contenant N molécules par cm3 et représentant s bandse d'absorption :

$$n^2 - x^2 = 1 + \sum_i^s A_i \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_i^2) / [(\lambda^2 - \lambda_i^2)^2 + B_i^2 \lambda^2]$$

$$2nx = \sum_i^s A_i B_i \lambda^3 / [(\lambda^2 - \lambda_i^2)^2 + B_i^2 \lambda^2]$$

La théorie donne : $Ai = Ne^2 \lambda_i^2 / \pi m c^2$ [e, m charge et masse de l'électron sur lequel agit l'onde lumineuse, c vitesse de la lumière] ; $Bi = \gamma \lambda_i^2 / 2\pi c$, γ étant le coefficient d'amortissement dans le mouvement de l'électron. G. Ribaud (112) (1918) a étudié la validité de ces formules, surtout dans le cas des gaz. G. Bruhat et M. Pauthenier (24) (1926) les ont appliquées à une bande d'absorption ultra-violette du sulfure de carbone.

Le coefficient d'absorption moléculaire est lié au coefficient x par la relation : $\alpha C = 2\pi x/\lambda$ où C est la concentration moléculaire.

Dans le cas où la bande d'absorption considérée est assez étroite pour que l'influence des autres bandes soit négligeable, on peut écrire :

$$\alpha = \frac{1}{nC} \cdot \frac{\Lambda_0 \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \Gamma_0^2 \lambda^2}$$

ou

$$\alpha = \alpha_m \cdot \frac{n_m}{n} \cdot \frac{\Gamma_0^2 \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \Gamma_0^2 \lambda^2}$$

où Γ_0 est la « largeur de bande », si n_M (valeur maxima de l'indice) reste peu différent de n, et α_M le coefficient d'absorption au milieu de la bande ($\lambda = \lambda_0$).

Si l'on passe des longueurs d'onde à leurs inverses ou nombres d'onde ν/c , la formule conserve la même forme, en posant : $\Gamma = \Gamma_0 \nu_0^2$ (Γ est la largeur de bande en cm^{-1})

$$(1) \quad \alpha = \alpha_m \cdot \frac{n_m}{n} \cdot \frac{\Gamma^2 \nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \Gamma^2 \nu^2}$$

Les théories quantiques (79) admettent que les niveaux d'énergie du système atomique oscillant sont étalés sur de petites bandes de fréquence parce que leur durée moyenne d'existence n'est pas infinie. La transition d'un état p à un état q supérieur correspond à une absorption d'énergie dont le coefficient est donné par une équation de même forme que la précédente, avec :

$$\nu_0 = \nu_{pq} = (E_q - E_p) \cdot h \quad \text{et} \quad \Gamma = \frac{1}{2c} \left(\frac{1}{t_p} + \frac{1}{t_q} \right)$$

t_P et t_Q étant les durées d'existence moyenne des états p et q.

Les formules sont équivalentes, conformément au principe de correspondance, de BOHR. D'ailleurs LADENBURG (82) (1921) a appelé « pseudo-oscillateurs » (« ersatzoscillatoren »), les oscillateurs classiques (1) de la théorie électromagnétique qui donneraient, dans le milieu considéré, les mêmes réfraction et absorption que celles qu'on observe et qu'on peut calculer en théorie quantique.

Nous allons essayer de déterminer trois constantes physiques, du type self, capacité, résistance, pour un oscillateur. Rappelons que les expériences de LINDMANN (85) à (87) (1922) effectuées en envoyant un faisceau d'ondes hertziennes décimétriques sur un « milieu » constitué par des résonateurs ou oscillateurs formés de sphères ou de circuits spiralés, ont donné des courbes d'absorption très analogues à celles qu'on peut tracer en optique.

Quand un électron effectue un saut (2) de l'énergie Ep à l'énergie Eq, la variation d'énergie totale est égale à la somme des variations de l'énergie magnétique, que nous posons par définition égale à $1/2\ Li^2 = 1/2\ Le^2/\tau^2$ (où τ est le temps du transfert) et de l'énergie électrique que nous posons par définition aussi, égale à $1/2\ e^2/C$ L et C seront, respectivement la « self » et la « capacité » de

[illegible] oscillateur équivalent au système atomique pour la transition électronique considérée. Nous avons alors : $\frac{1}{2}Le^2/\tau^2 + We^2/C = h\nu_{pq}$ & $\nu_{pq} = 1/2\pi\sqrt{LC}$

De ces solutions on tire : C et L

$$C = e^2\left(1 + \tfrac{1}{4}\pi^2\nu_{pq}^2\tau^2\right) : 2h\nu_{pq}\,, \quad L = 2h\nu_{pq}\tau^2 : e^2\left(1 + 4\pi^2\nu_{pq}^2\tau^2\right)$$

Comme ordre de grandeur, en admettant que $\nu_{pq}\tau = 1$ on trouve, pour $\nu_{pq} = 57.10^{13}$ (5263 Å), $C = 3.10^{-8}$ cm, $L = 2,2.10^{-3}$ cm

(1) « Oscillateurs virtuels » de BOHR, « Orbites virtuelles de BREIT (19).

(2) Nous continuons à employer le langage imagé de la théorie des quanta, sans attacher à ses termes une signification physique ; DIRAC écrit, avec raison : « Le seul objet de la Physique théorique est de calculer des résultats comparables aux résultats de l'expérience : il est absolument inutile d'exiger en plus une théorie satisfaisante de l'évolution complète des phénomènes ». Loc. 47, p. 7 (44).

l'oscillateur équivalent au système atomique pour la transition électronique considérée. Nous avons alors :

Pour définir une « résistance », écrivons que l'énergie calorifique mise en jeu est équivalente à celle que donnerait une résistance R de l'oscillateur quand il a été parcouru par le courant élémentaire $i = e/\tau$ de la transition électronique. On a :

$R\,i^2\,\Theta = R\,e^2\,\Theta/\tau^2 = h\,\nu_{pq}$, d'où $R = \frac{h\nu_{pq}\tau^2}{e^2\Theta}$

Θ étant la durée d'existence moyenne de l'état q.

Remarques :

a) Dès 1905, P. LANGEVIN (184) a défini une self équivalente à une orbite électronique, mais suivant une méthode tout à fait différente. Ses résultats ne sont naturellement pas en rapport avec les théories modernes.

b) Les grandeurs L, C, R, que nous venons de définir ont l'avantage de permettre une application directe des méthodes de calcul radioélectriques. Ainsi, pour plusieurs oscillateurs, les coefficients d'induction mutuelle varient, en première approximation comme l'inverse I/d^3 du cube de la distance qui les sépare, donc proportionnellement à la concentration C. Il en résulte une variation de la fréquence propre proportionnelle à la variation de concentration et de signe contraire : c'est le résultat vérifié page 100.

c) La résistance équivalente R, qui mesure l'amortissement et la largeur de bande est en raison inverse d'un temps O de relaxation ou d'existence moyenne, comme dans les formules déduites des théories quantiques.

d) L'expression de l'accroissement d'énergie magnétique $\frac{1}{2} L C^2/\tau^2$ permet de retrouver une valeur du « champ interne » Hi déjà mentionné. En effet, cet accroissement a aussi pour valeur $\Delta k\, e\, h\, Hi/4\pi m$ avec Δ k = 1. En égalant les deux expressions, on trouve :

$Hi = 0{,}1\,\pi\, m/e\,\tau$ (en posant : $\nu_{pq}\,\tau = 1$)

Pour $\nu_{pq} = 57.10^{13}$ comme précédemment, $Hi = 10^7$ ce qui est l'ordre de grandeur déjà obtenu.

Calcul du coefficient d'absorption moléculaire.

Soit E l'amplitude du champ électrique de la lumière incidente, soit I_o l'énergie qu'elle transporte par seconde et par cm² $I=E^2/8\pi.c$. Aux limites des oscillateurs de longueur efficace moyenne a, le champ E crée un courant moyen d'intensité efficace $i=E.a/\sqrt{2}.Z$ (Z étant l'impédance d'un oscillateur). La chaleur dégagée sera :

$$Ri^2=RE^2a^2/2Z^2 = 4\pi c I_o a^2 R/Z^2$$

S'il y a N1 oscillateurs par cm² la puissance absorbée sera :

$$I_p = 4\pi N_1 I_o a^2 R/Z^2 = I_o u$$

La puissance transmise est : $I=Io\ (I - u)$. S'il y a M1 couches d'oscillateurs par m d'épaisseur traversée, la puissance qui passe à la distance x est : $I=Io\ (i - u)\ M1x$, et comme $\alpha Cx = \text{Log}\, I_o/I$ $\alpha Cx = -M_1 \text{Log}(1-u)$

u étant petit devant l'unité (de l'ordre de 10^{-5}) on a : $\alpha = PN.4\pi c a^2 R/1000\, Z^2$ où P est le pourcentage d'oscillateurs par molécule-gr. de sel dissous $N=6{,}06.10^{23}$, et en remplaçant R et Z par leur valeur précédemment calculée, en posant $\tau = 1/2\pi pq$ et en tenant compte de la constante diélectrique de l'eau, égale au carré de l'indice de réfraction, on obtient :

(1) $\alpha = \alpha_m \Gamma^2\nu^2/[(\nu_{pq}^2 - \nu^2)^2 + \Gamma^2\nu^2]$ avec $\alpha_m = 5.10^{-4}\, a^2 \frac{P}{n}$

et $\Gamma = 2\pi CR\nu_{pq}^2 = \pi/\Theta$ sec^{-1} où en prenant pour ν les nombres d'ondes au lieu des fréquences :

Posons $a=10^{-8}$ cm. Des valeurs expérimentales de Γ et α_M à basse température, on tire des ordres de grandeurs suivants pour une bande étroite au voisinage de $\nu_{pq} = 19000$ cm^{-1} :

$$\Theta = 2{,}5.10^{-11} \text{ sec.} \qquad P = 1{,}4.10^{-7}$$

On en déduit la distance moyenne de deux oscillateurs, pour 1 molec.-gr. dissoute : $D=10/(NP) = 0{,}24$ soit à peu près $1/2\ \lambda$ pq (1). (note page 107)

(1) Cette formule s'obtient simplement en écrivant que, dans la bande considérée, l'absorption totale observée est celle que produiraient P.N. oscillateurs classiques, pour 1 molec. gr./litre $\int \alpha\, d\nu = \frac{PN\pi}{2000}$ avec $A = \frac{2e^2}{mc}$

Füchtbauer (61) (1920) et Lambrey (83) (1928) donnent des formules un peu différentes.

(note page 106)

Pour le rapport P (1) Gorter, Hoogschagen et Snoeck (64) donnent l'expression $P = 1000\ mc \int_{raie} \alpha\, dV/\pi\ Ne^2$ et trouvent, pour les bandes assez larges des solutions, à la température ordinaire, des valeurs de l'ordre de 0,6 à 11.10^{-6}. Dans la région 16250-18250 cm^{-1} pour 6 raies du nitrate double Nd-Zn à basse température Ewald (1938) a trouvé un P total égal à $1{,}1\ 10^{-7}$.

Quand la température s'élève, la largeur des bandes croît, selon les ordres de grandeur suivants, tirés des photographies publiées par EWALD :

Nitrate double Nd — Zn

Température T	Nombre d'ondes du maximum	Largeurs photographiques (cm^{-1})
20° K	17335 cm^{-1}	non mesurable
80° K	—	7,5
	17350 —	
140° K	raies confondues	15
20° K	17322	4
80° K	—	9,4
140° K	—	15

En 1907, dans ses recherches sur les bandes des terres rares, J. BECQUEREL (7) a établi la loi : « la largeur des bandes varie proportionnellement à la racine carrée de la température absolue ». Il a d'ailleurs précisé que cette loi n'est plus valable pour les températures au-dessous de 80° K, où il semble que la largeur tende vers une limite.

(1) Ce résultat semble favorable à l'hypothèse d'une stratification ionique du même genre que la stratification des plaques LIPPMANN. D'autres expériences seraient nécessaires pour confirmer l'hypothèse.

On peut attribuer l'élargissement :

a) A une diminution de la durée d'existence moyenne Θ des niveaux d'énergie, due aux chocs ou vibrations de l'agitation thermique, sans variation des niveaux ou fréquences propres. Le terme Γ seul varierait avec la température T.

b) A une modification des niveaux d'énergie autour d'une valeur moyenne, sans variation de la largeur.

Cette hypothèse paraît justifiée : par les déplacements des raies des spectres des sels quand on change les anions, par l'influence de la concentration sur la position des maxima d'absorption des sels dissous, et par l'existence des raies de combinaison signalées par EWALD.

c) A une variation simultanée de la largeur Γ et de la fréquence propre ν_{pq}, ou des paramètres « self » L et « capacité » C.

Nous nous bornerons à rechercher si la forme de la courbe d'absorption peut s'interprêter simplemen par l'existence d'une seule bande, de type (a) ou (b).

Pour le cas (b), écrivons que le coefficient d'absorption α correspondant à la fréquence ν est proportionnel au nombre d'oscillateurs (à largeur de bande Γ petite et constante) ayant la fréquence propre ν, et que ce nombre résulte d'une répar-

tition statistique des fréquences propres autour de la moyenne ν_{pq} suivant la loi de GAUSS (1) :

$$\alpha = \alpha_m \, e^{-2,772 \cdot \left(\frac{\nu - \nu_{pq}}{\Gamma}\right)^2} \qquad (2)$$

Si nous cherchons la pente de la tangente à la courbe (1) aux points $\nu_1 = \nu_{pq} + 1/2\,\Gamma$ qui correspondent à l'ordonnée $1/2\,\alpha_M$, nous trouvons :

$$\alpha_1' = 1{,}386 \; \alpha_M / \Gamma$$

Le même calcul, effectué avec l'équation (1) de la page 103 donne $\alpha_1' = \alpha_M / \Gamma$ à 1 % près.

Comme les deux courbes ont une partie rectiligne au voisinage du point ν_1, et qu'il en est de même des courbes expérimentales, la vérification de la propriété indiquée sera facile.

Le tableau XI donne quelques résultats de vérifications. On peut y noter : 1° que certaines bandes paraissent vérifier la forme (2), mais elles sont généralement dissymétriques et la pente n'a été mesurée que d'un côté de façon précise ;

2° que la superposition de deux bandes du type (1), dont les fréquences propres diffèrent d'une valeur petite $\Delta\nu_0$ donne une bande pour laquelle le quotient α_M' / Γ' est plus petit que le quotient α_M / Γ correspondant à une bande unique. On trouve, en première approximation :

---

(1) KUHN et BRAUN (1932) (78) ont proposé une formule de même forme. G. RIBAUD (1918) (112) avait déjà essayé une expression exponentielle dans le cas d'un gaz. BRUHAT et GUÉNARD l'ont appliquée aussi.

TABLEAU XI

λ angs.	ν/c cm^{-1}	αcm	Γ cm^{-1}	α_m/Γ	1,386 α_m/Γ	$d\alpha/d\nu$ mesuré	Réf.
5752	17381	9,27	493	0,019	0,026	0,079	ELIAS
							C=2,304 1
		14	387	0,036	0,049	0,079	C=0,738 2
		14	357	0,039	0,054	0,079	C=0,322 3
	C=O	17	293	0,058	0,080		extrapolé
		16,5	368	0,044	0,061	0,059	GORTER
		5					
Cl$_3$Nd	C=2.49	5	574	0,009	0,012	0,014	MERLAND
5219	19155	5,74	261	0,022	0,030	0,035	ELIAS 1
		8,92	176	0,051	0,070	0,049	ELIAS 2

		9,93	147	0,068	0,094	0,076	ELIAS 3
		8,3	147	0,056	0,078	0,060	GORTER
		11	139	0,079	0,110		C=0
Cl_3Nd	C=2.49	4,3	338	0,013	0,018	0,019	MERLAND
7940	12590	30	74	0,40	0,55	0,52	GORTER
7400	13510	16,9	177	0,095	0,13	0,08	—
5784	17284	12,6	200	0,063	0,087	0,06	—
5129	19491	3,66	183	0,020	0,028	0,02	—
5090	19640	3,24	266	0,012	0,017	0,015	—
Nitrate de Samarium (FRANZEN, WOUDENBERG et GORTER (1943) (65)							
4017	24894	8,6	77	0,11	0,155	0,16	

$\alpha'/\Gamma' = \alpha_m^2/\Gamma_1 \cdot \left[1 - 16{,}5 \frac{(\Delta\nu)^2}{\Gamma_1^2}\right]$ où Γ_1 est la largeur de chaque bande composante. Un résultat analogue s'obtient avec plusieurs bandes identiques dont les fréquences propres diffèrent de la même quantité $\Delta\nu$;

3° que les résultats dépendent de la concentration.

Dans deux cas, j'ai extrapolé pour la concentration nulle d'après les lois établies pages 97 et 98.

Sauf spécification contraire, les chiffres du tableau se rapportent à des solutions de nitrate de Néodyme.

32° - 7° *Action du champ magnétique sur les bandes d'absorption.* — Dès 1906, J. BECQUEREL (7 bis) a montré le déplacement des fines bandes d'absorption des sels de terres rares à basse température sous l'action du champ magnétique. Il a trouvé que les écarts des composantes créées ne sont pas dans un rapport simple avec l'écart de l'effet ZEEMANN normal. Ces écarts sont indépendants de la température. Les bandes les plus sensibles à l'action du champ sont aussi celles qui produisent la plus grande dispersion rotatoire magnétique.

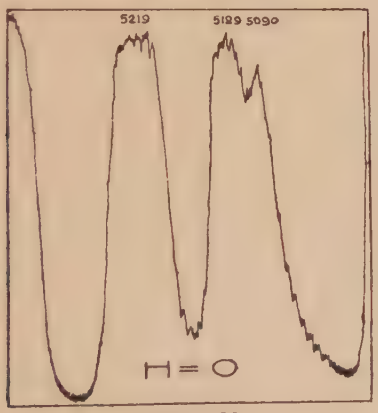


Figure 28

Pour étudier cet effet sur les bandes 5090-5129 et 5219 où j'ai surtout mesuré la dispersion rotatoire magnétique, j'ai photographié les spectres d'absorption des solutions, placées dans le champ magnétique même qui devait ensuite agir sur leur pouvoir rotatoire (30000 œrsteds). Les clichés ont ensuite été

soumis au microphotomètre enregistreur. Les courbes obtenues, reproduites sur les figures 28 à 30 et superposées sur la fig. 31, montrent les résultats d'une expérience.

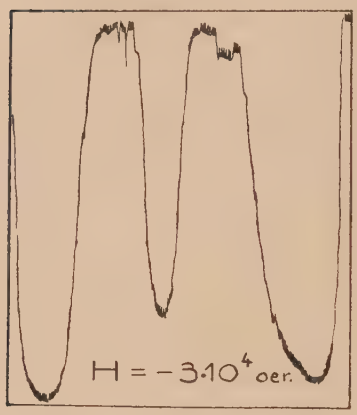


Figure 29

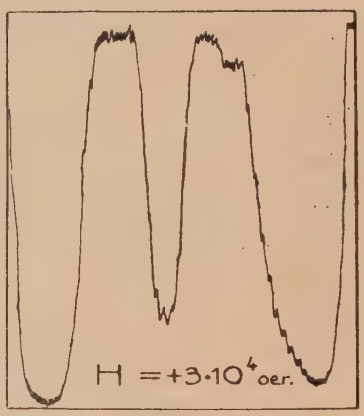


Figure 30

On voit que, si l'ensemble de la bande est très peu déplacé, la largeur de bande augmente de 4 angstroms pour chacune des bandes soit 15 et 14,7 cm^{-1}. La structure des maxima est modifiée ; ils sont plus aplatis, les fluctuations de densité y sont plus nombreuses et plus serrées. Une légère dissymétrie se manifeste après inversion du champ, au voisinage des maxima.

Ces aspects semblent bien montrer qu'on peut considérer la bande comme formée de raies à répartition exponentielle autour d'une ou plusieurs fréquences moyennes. Le champ magnétique agissant

sur ces raies les dédouble par effet ZEEMANN (1). Avant l'établissement du champ H, le coefficient α était donné par l'équation (2) de la page 109.

Le champ modifie les paramètres α_m, ν_{pq}, Γ dont les variations respectives sont $\Delta\alpha_m$, $\Delta\nu_{pq}$, $\Delta\Gamma$. Si l'on admet que ces variations sont petites, le nouveau coefficient d'absorption est donné par le développement illimité :

$$\alpha_H = \alpha\left[1 + \frac{\Delta\alpha_m}{\alpha_m} - 5{,}54\frac{\nu-\nu_{pq}}{\Gamma^2}\left(\Delta\nu_{pq} - (\nu-\nu_{pq})\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma}\right)\right]$$

Si y représente l'élongation du spot du galvanomètre microphotométrique, ou ordonnée de la courbe enregistrée comptée à partir de la droite d'élongation nulle on a

$$\log y = \log y_0 - A\alpha .$$

où A est une constante, et y_0 la valeur de y pour une absorption pratiquement nulle. En présence du champ magnétique H, l'ordonnée y devient y_H :

$$\log y_H = \log y_0 - A\alpha . m$$

Les valeurs de y_0 et de A sont les mêmes car les deux photographies ont été prises sur la même plaque, avec la même solution, la même durée de pose, la même intensité lumineuse incidente. De ces deux équations on tire la valeur de m :

$$m = (\log y_0 / y_H) : (\log y_0 / y)$$

---

(1) De récents travaux (E. L. KINSEY et R. W. KRUEGER, *Phys. Rev.* 61 (1942) p. 82 et 63 (1943), p. 138 A, ont mis en évidence un effet Zeeman interne pour les raies d'absorption du Néodyme.

Sur la fig. 31, on a tracé la courbe des valeurs de m correspondant aux divers nombres d'onde (ou longueurs d'onde). L'incertitude relative Δ m/m donnée par : $\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta y_H}{y_H \log y_0/y_H} + \frac{\Delta y}{y \log y_0/y}$

peut atteindre 8 % pour de petites valeurs de y et yH.

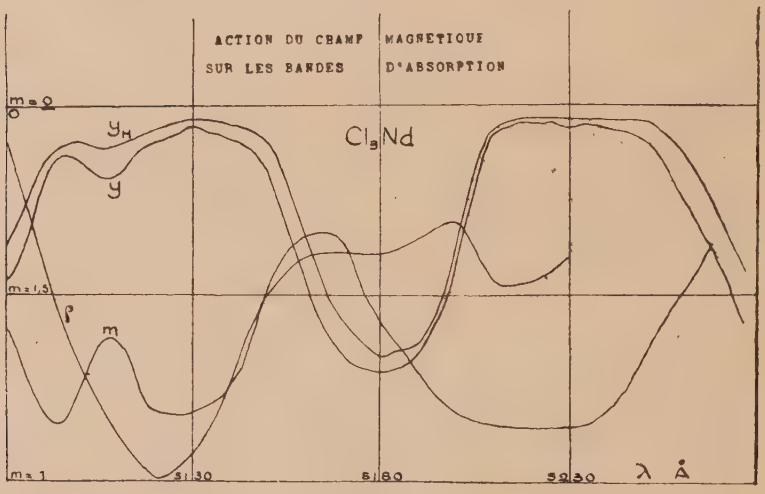


Figure 31

Malgré les fluctuations, on voit qu'il existe un parallélisme assez frappant entre la courbe $m = f(\lambda)$ et la courbe $\rho = f(\lambda)$ qui représente la rotation magnétique de la même solution dans le même champ. De la valeur de m, on pourrait, semble-t-il, tirer la valeur de la déviation de fréquence moyenne $\Delta\nu_0$, connaissant $\Delta\alpha_M / \alpha_M$ et $\Delta\Gamma$ par les mesures effectuées sur les enregistrements microphо-

tométriques. Mais la discussion des incertitudes sur les divers termes de m montre que le résultat de ce calcul serait illusoire.

Indépendamment de toute théorie, on peut écrire : $\alpha_H = \alpha . m = \alpha (1 + \mu_H)$ et définir μ_H : *le coefficient de variation de l'absorption sous l'influence du champ magnétique.*

CHAPITRE II

ETUDE DE L'INDICE DE REFRACTION DES SOLUTIONS

33° - 1° *La relation indice-volume moléculaire.* — En 1930, SELWOOD (117) à (119) a fait une étude très complète des solutions de sels de Néodyme. Il a mesuré pour diverses concentrations moléculaires C, la densité d et l'indice de réfraction n pour la raie C (6563 A), c'est-à-dire loin d'une bande d'absorption. Pour chaque valeur de C, il a calculé le volume moléculaire V défini par : (1)

$$V = \frac{M}{d_o} - \frac{3000(d - d_o)}{N}$$

(1) **La formule s'obtient en écrivant l'égalité des masses : masse de 1.000 cm³ de solution = masse de 1.000 cm³ d'eau — (volume occupé par les C mol. g) xd_o + masse des C mol. ou : $1.000.d. = 1.000.d_o - C.V.d_o + C.M.$ D'où la formule cherchée dans le deuxième terme de laquelle SELWOOD a posé $d_o = 1$ au dénominateur.**

où M est la masse moléculaire du sel, N=3C est le nombre « d'équivalents-grammes » de sel dissous dans 1 litre de solution, d_o la densité de l'eau à la température de l'expérience (24 à 26°). En utilisant ses résultats pour établir une relation (n-1)=f(V), j'ai obtenu la loi suivante :

L'excès (*n*-1) *de l'indice de réfraction d'une solution aqueuse de nitrate ou chlorure de Néodyme sur l'unité est proportionnel à la puissance 2/3 du volume moléculaire.*

Les tableaux XII et XIII montrent que la loi est vérifiée, aux erreurs d'expérience près (2).

TABLEAU XII

Nitrate de Néodyme

Indices pour la raie C (6563 A) - température 24,2 à 25° C				
Température (degrés Cent.	Concent. C mol. gr/litre	$(n-1)/\gamma^{2/3}$ cm^{-2}	Ecarts à la moyenne	
24,6	0,399	0,02267	— 0,3 %	
24,8	0,683	0,02231	— 2,0 %	
24,3	1,015	0,02254	— 0,9 %	
24,2	1,431	0,02268	—0,25%	Mo-
25,2	1,669	0,02283	+ 0,5 %	yenne
25,2	1,942	0,02263	— 0,5 %	0,02273
25,7	2,322	0,02306	+ 1,5 %	
25,8	2,655	0,02291	+ 0,8 %	
26,0	3,091	0,02292	+ 0,9 %	
25,8	3,273	0,02283	+ 0,5 %	

(2) Même avec des incertitudes relatives de l'ordre de 10-4 sur les mesures des poids moléculaires, densités et concentrations, l'incertitude absolue sur V est de l'ordre de 0,15 cm^3.

TABLEAU XIII

Chlorure de Néodyme

Température	Concentration C	$(n-1)/v^{2/3}$ cm^{-2}	Ecarts à la moyenne	
26,6	0,610	0,04377	+ 2,4 %	
26,9	0,993	0,04226	— 1,2 %	
27,0	1,305	0,04220	— 1,4 %	Mo-
27,6	1,664	0,04254	— 0,6 %	yenne
27,8	2,010	0,04208	— 1,7 %	0,04277
24,6	2,285	0,04321	+ 1,0 %	
25,2	2,913	0,04258	— 0,5 %	
25,0	3,213	0,04356	+ 1,9 %	

34. - 2° *La relation entre l'excès* $(n-n_0)$ *et la concentration.* — n_0 représente l'indice de l'eau à la température de l'expérience et pour la même radiation que n.

La relation qui m'a paru représenter le mieux le résultat des mesures est : $n-n_0 = A(1 - e^{-bC})$ où A = 0,5361 pour les solutions de chlorure et 0,3023 pour celles de nitrate: b = 0,0887 pour le chlorure et 0,1470 pour le nitrate.

Les tableaux XIV et XV montrent l'accord de cette formule avec les résultats expérimentaux.

Tableau XIV

Nitrate de Néodyme

(Les nombres p et p' ont servi au calcul de A et b)

Concentration C	ym $n - n_o$ mesuré	yc $n - n_o$ calculé	Ecart (ym—yc)	Ecart relatif °/₀
0,399	0,01793	0,01722	+0,00071	+ 4 %
0,683	0,02901	0,02889	+0,00012	+ 0,4%
1,015	0,04203	0,04191	+0,00012	+ 0,3%
1,431	0,05735	0,05735 p	—	—
1,669	0,06572	0,06576	—0,00004	— 0,6%
1,942	0,07565	0,07506	—0,00041	— 0,55%
2,322	0,08747	0,08741	+0,00006	+ 0,07%
2,655	0,09750	0,09769	—0,00019	— 0,2%
3,091	0,11050	— p'	—	—
3,273	0,11539	0,11548	—0,00009	— 0,08%

Tableau XV

Chlorure de Néodyme

0,610	0,02833	0,02817	+0,000016	+ 0,5%
0,993	0,04505	0,04505 p'	0,000000	0%
1,305	0,05857	0,05842	+0,00015	+ 0,26%
1,664	0,07291	0,07338	—0,00047	— 0,06%
2,010	0,08659	0,08729	—0,0007	— 0,8%
2,285	0,09808	0,9807p'	—	—
2,913	0,12163	0,12170	—0,00007	— 0,06%
3,213	0,13295	0,13254	+0,00041	+ 0,3%

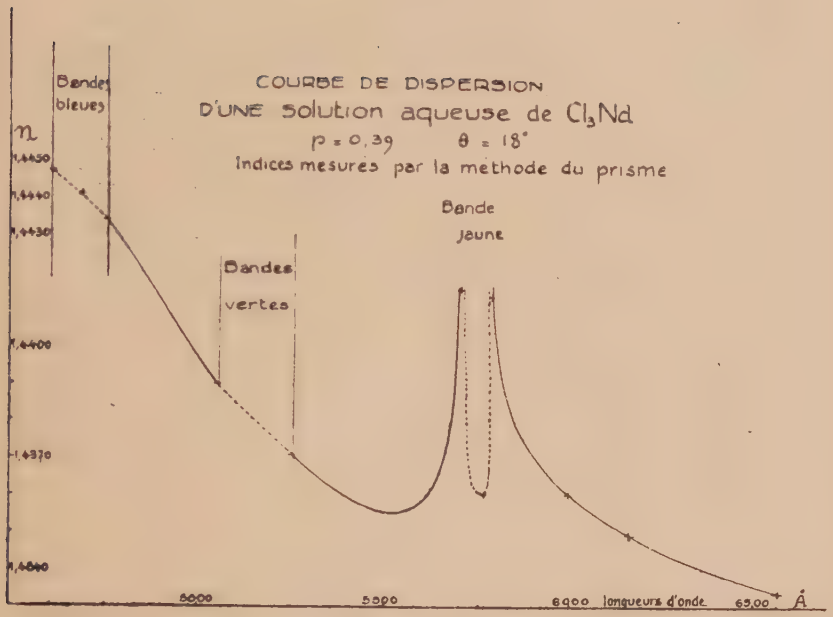


Figure 32

En admettant que les indices n et n_o aient été obtenus à 0,0001 près, on obtient des écarts relatifs $\triangle (n-n_o)/(n-n_o)$ tous supérieurs, sauf un, aux écarts relatifs de la dernière colonne. La loi est donc exacte, dans la limite des incertitudes expérimentales.

Des relations V = F (n) et n = f (C) on peut déduire, la relation V = g (C) entre le volume moléculaire et la concentration. Nous n'écrirons pas cette relation, qui sortirait du cadre de ce travail.

35. - 3° *La relation indice-longueur d'onde. Courbe de dispersion.*

La figure 32 donne les résultats obtenus par la méthode du prisme ; ils sont incertains à l'intérieur

des bandes. La figure 34 représente les mesures effectuées avec la méthode de la réflexion totale indiquée page 78. Si, dans la région 5050-5150 la courbe a l'allure mentionnée par les traités classiques, avec point d'inflexion vers le milieu de la bande ,par contre, dans la région 5195-5220, la courbe a une forme toute différente.

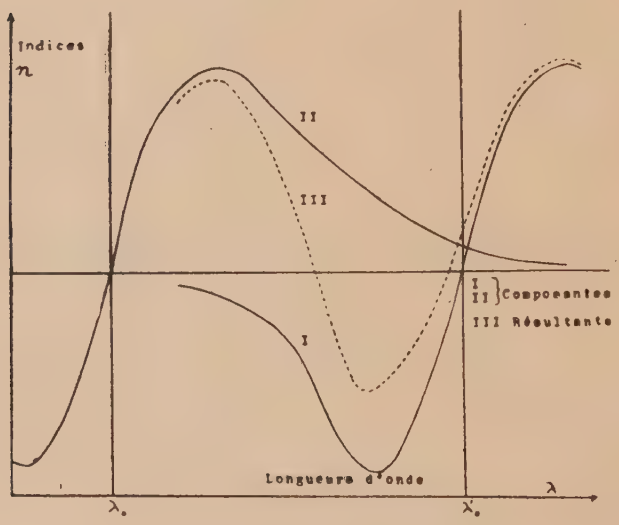


Figure 33

Pour le chlorure de Néodyme (courbe I) elle présente deux paires de branches quasi-verticales, qui sembleraient montrer l'existence de deux fréquences propres (longueurs d'onde : 5198 et 5214) et d'une loi de disperson avec des termes en $A/(\lambda^2-\lambda_0^2)^2$ au lieu des termes classiques en $A/(\lambda^2-\lambda_0^2)$ en négligeant les amortissements. Cependant, on peut

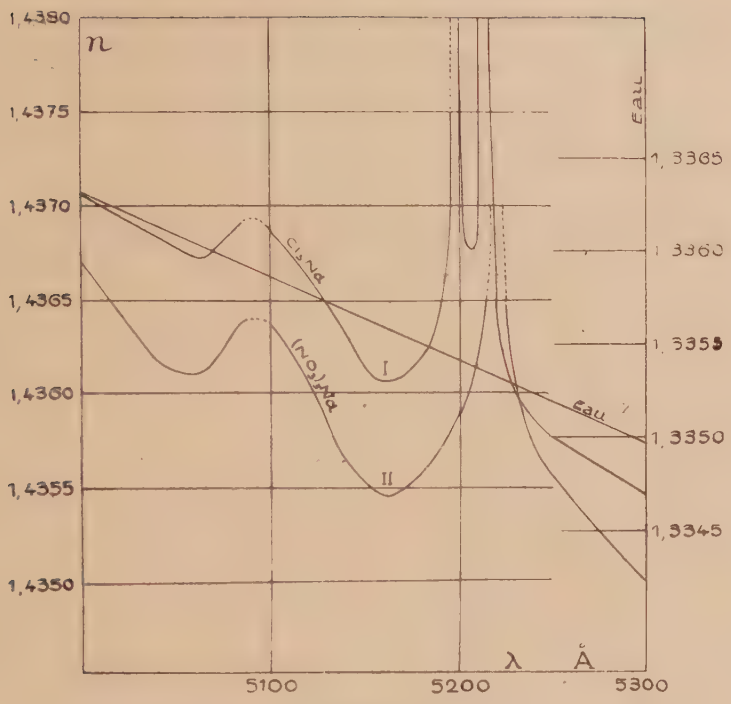


Figure 34

expliquer l'aspect de la courbe par la superposition de plusieurs bandes simples du type classique, telles que celles que j'ai dessinées sur la fig 33.

Pour la solution de nitrate, la courbe ne présente, avec la dispersion du spectrographe employé, qu'une paire de branches montantes (courbe II). On peut la considérer du même type, avec une différence moindre entre les fréquences propres des composantes.

Le maximum de la courbe du nitrate ne coïncide pas avec ceux de la courbe du chlorure : les concen-

trations ne sont pas les mêmes : le nitrate contient un plus grand nombre d'ions-grammes de Néodyme par litre.

Remarquons, en passant, combien les clichés spectrographiques de la méthode de réflexion totale permettent une détermination plus précise des fréquences propres que les clichés ordinaires d'absorption.

CHAPITRE III

LA DISPERSION ROTATOIRE MAGNETIQUE

36. - 1° *Les formules à vérifier.* — En 1822 FRESNEL a montré que la rotation Θ imprimée au plan de polarisation d'un rayon lumineux par une substance active pouvait être considérée comme due à l'inégalité des vitesses de propagation des deux composantes circulaires droite et gauche dont la superposition forme la vibration rectiligne incidente. Si n_g et n_d désignent les indices de réfraction correspondant à ces deux vitesses, D l'épaisseur de substance traversée λ la longueur d'onde, on a :

$$\Theta = \pi D(n_g - n_d) : \lambda$$

La rotation magnétique est due à la création, par le champ magnétique H, d'une différence $(n_g - n_d)$.

Les théories actuelles, basées sur les travaux de J. BECQUERET (1908) (7 bis), J. BECQUEREL et DE HAAS (10) (11) (12) (1925-1936), R. LADENBURG (80) (81) (1925-1927), DARWIN (41) et WATSON (44) (1927) attribuent le pouvoir rotatoire des sels de terres rares à la superposition de deux effets :

1° la rotation *diamagnétique* générale, due à la précession de LARMOR des orbites électroniques sous l'action du champ magnétique extérieur H, cause de l'effet ZEEMAN. Tout se passe comme si la fréquence propre ν_0 était augmentée de $\Delta\nu_0$ pour la vibration droite, et diminuée de $\Delta\nu_0$ pour la vibration gauche (pour un observateur recevant vers lui le rayon lumineux et le vecteur champ). D'où deux indices de réfraction : si $n = f(\nu, \nu_0)$ est l'indice avant l'établissement du champ, on a :

$$n_d = f(\nu, \nu_0 + \Delta\nu_0), \quad n_g = f(\nu, \nu_0 - \Delta\nu_0)$$

En nombre d'ondes : $\Delta\nu_0 = eH/4\pi cm$ ou $M = 4{,}67.10^{-5}$ H cm^{-1}.

En première approximation :

$$n_g - n_d = 2f'_{\nu_0}\Delta\nu_0 = f'_{\nu_0} \cdot eH/2\pi cm$$

On admet généralement que $\Delta\nu_0$ étant petit et indépendant de la fréquence, tout se passe comme si la courbe des indices n'était déplacée en bloc de $\pm\Delta\nu_0$ et que $f'_{\nu_0} = f'_{\nu} = \frac{\partial n}{\partial \nu}$

D'où la rotation : $\Theta = \frac{e}{2cm}\lambda\frac{\partial n}{\partial \lambda}$ H.D, soit pour 1 cm. et 1 œrst : $\rho = \frac{e}{2cm}\lambda\frac{\partial n}{\partial \lambda}$ (e en u.e.m. G.G.S.)

C'est la formule générale donnée par H. BECQUEREL en 1897 (6 bis).

2° La rotation *paramagnétique* due au fait que les atomes de Néodyme (et d'autres terres rares) présentent un moment magnétique et s'orientent dans le champ H, en sorte que, dans le langage de la théorie électronique, les électrons tournant dans le sens négatif autour de la direction positive du champ, sont plus nombreux que les électrons tournant en sens inverse. Si Nd et Ng représentent les nombres d'oscillateurs virtuels correspondant qui interviennent dans la dispersion, Nd $>$ Ng. On a, de plus :

Nd + Ng = N (nombre total d'oscillateurs) et, d'après la théorie de LANGEVIN (84) sur le paramagnétisme, avec les corrections quantiques,

$$Ng - Nd = \pm\ 2N\ q\mu\ H/3\ k\ (T + \Theta)$$

où représente le moment magnétique d'un magnéton de BOHR, q le « nombre de magnétons » de l'atome considéré, k la constante de BOLTZMANN, T la température absolue, O le point de CURIE-WEISS ou encore, si G est la constante de la loi de CURIE-WEISS et s la susceptibilité atomique :

$$Ng - Nd = \pm\ 2\ Nq\mu\ s\ H/3\ Gk$$

Les composantes circulaires droite et gauche diffèrent donc, à la fois par les fréquences propres $\nu_0 \pm \Delta\nu_0$ et par les nombres relatifs d'électrons dispersifs Ng et Nd. Au total en admettant pour l'indice une expression en $A/(\nu^2 - \nu_0^2)$ sans termes d'a-

mortissement, on aboutit à la formule suivante pour la rotation Θ relative à une seule bande d'absorption :

$$\Theta = \frac{e^2 \nu^2 (n^2+2)^2}{9\pi cm} \left[\frac{Nu + (N_g - N_d)\cdot\frac{(\nu_0^2 - \nu^2 + u^2)}{\nu_0}}{(\nu_0^2 - \nu^2 + u^2)^2 - \nu_0^2 u^2} \right]$$

où l'on a posé : $\Delta \nu_0 = u$

Cette formule a été donnée, avec des notations différentes, par LADENBURG (81) en 1927. $\Delta\nu_0$ et (Ng — Nd) étant proportionnels au champ H, la constante de VERDET ρ ne contient pas le champ, en première approximation. Le premier terme du numérateur représente la rotation diamagnétique, le deuxième la rotation paramagnétique. Mais la formule n'est pas valable à l'intérieur d'une bande d'absorption, de fréquence propre ν_0. Nous remarquerons seulement que si la fréquence ν de la lumière incidente est voisine de la fréquence propre ν_0, c'est le terme diamagnétique qui est le plus important. Au contraire, loin de ν_0, c'est le terme paramagnétique qui devient prédominant. En établissant une formule valable à l'intérieur même de la bande d'absorption, nous allons montrer que le terme diamagnétique s'annule et que le terme paramagnétique subsiste seul à des valeurs convenables de la fréquence, voisines de ν_0. Pour établir la formule, nous poserons :

$$Nd = N/2 + \Delta N \qquad Ng = N/2 - \Delta N$$

$$n = f(\nu, \nu_0, N)$$

$$n_d = f(\nu, \nu_0 + \Delta\nu_0, N + \Delta N) \; ; \; n_g = f(\nu, \nu_0 - \Delta\nu_0, N - \Delta N)$$

Un développement limité permet d'écrire, au voisinage de :

$$n_1 = n + f'_{\nu_0} \cdot \Delta\nu_0 + f'_N \cdot \Delta N$$
$$n_2 = n - f'_{\nu_0} \cdot \Delta\nu_0 - f'_N \cdot \Delta N$$

d'où au second ordre près, en admettant que les dérivées partielles remplissent les conditions habituelles de continuité au voisinage de ν_0 et de N :

$$\rho = -\frac{1}{2}\frac{\nu_0 e}{mc^2}\cdot\frac{\partial n}{\partial \nu_0} \pm \frac{4\pi\nu_0 N \mu_0 s}{3kcG}\cdot\frac{\partial n}{\partial N}$$

Telle est la formule qui généralise et remplace celle de H. BECQUEREL dans le cas actuel : Le premier terme constitue la partie diamagnétique de la rotation. Il s'annule pour $\partial n / \partial \nu_0 = 0$. Le deuxième terme constitue la partie paramagnétique de la rotation. Il devient prédominant à basse température, comme l'ont montré J. BECQUEREL et DE HAAS. (10).

Pour l'indice de réfraction n, utilisons la formule approchée (à 10^{-6} près) :

$$n^2 = n_0^2 + 2A.F.(\nu) + 2A.Q$$

où n désigne la partie de l'indice indépendante de la fréquence et de la concentration C, 2A.Q la contribution de la bande considérée, 2A.F (ν) la contribution des autres bandes, en posant :

$A = Ao\,(1 - e^{-bC})$ pour tenir compte des résultats expérimentaux (§28), et

$$Q = \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \Gamma^2\nu^2}$$

La dérivée $dn/d\nu_0 = 2A.\ dQ/d\nu_0$ s'annule pour $\nu = \nu_0 \pm \frac{\Gamma}{2}$, à 0,25 cm^{-1} près, soit $1.3.10^{-5}$ près en valeur relative, c'est-à-dire sur les ailes de la bande simple, aux fréquences pour lesquelles le coefficient d'absorption atteint la moitié de sa valeur maxima. A ces fréquences ν' et ν'', la partie diamagnétique de la rotation s'annule donc. Cherchons l'expression de la partie paramagnétique. On a : $n.\ dn/dA = F(\nu) + Q = (n^2 - n_0^2)/2A$
et : $N.dn/dN = C.dn/dC = bC\ (n^2 - n_0^2)/2n$ au 2e ordre prés. d'où enfin l'expression de la *constante de* VERDET *paramagnétique* de la solution, aux fréquences considérées, où l'indice a la valeur n :

$$P = \nu_0\, bC.\ 4\pi q \mu_B\, (n^2 - n_0^2)/6kcGn$$

Cette formule permet d'évaluer des grandeurs magnétiques comme la susceptibilité ou le moment magnétique atomique à partir des mesures optiques:

1° de la rotation magnétique aux fréquences ν' ou ν'' de demi-absorption maxima ;

2° de l'indice de réfraction n à ces mêmes fréquences ;

3° de la partie de la constante n_0^2 du carré de l'indice. Pour la déterminer, on cherche la valeur de l'indice pour plusieurs fréquences voisines de ν_0 et l'on élimine les constantes entre les équations obtenues pour les valeurs de n^2.

J. BECQUEREL (9) a déjà déterminé les constantes magnétiques par des mesures optiques. Mais sa méthode ne s'applique qu'aux très basses températures obtenues avec l'hydrogène liquide, où la rotation diamagnétique est négligeable devant la rotation paramagnétique, conformément à la théorie de VAN VLECK (138) à (142).

37. - 2° *Vérification de la formule.*

La vérification de la formule précédente exigerait la détermination de n^2 à partir des données expérimentales, c'est-à-dire si l'on se borne aux 9 bandes d'absorption principales des sels de néodyme, la résolution d'un système de 10 équations de la forme :

$$n^2 = n_0^2 + \sum_i \frac{A_i \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_i^2)}{(\lambda^2 - \lambda_i^2)^2 + \Gamma_i^2 \lambda^2}$$

où les n et Γ_i ont les valeurs trouvées par l'expérience. Les incertitudes sur les termes des déterminants de ces équations s'ajoutant dans leurs développements rendraient les résultats peu sûrs. Mais nous pouvons écrire, en posant :

$$K = \frac{4\pi^2 \nu_0}{3hc}, \quad \rho' = KbC \frac{n'^2 - n_0^2}{2n'}$$

pour la fréquence ν' et $\rho'' = KbC \frac{(n''^2 - n_0^2)}{2n''}$ pour ν'' d'où, comme la variation de b et de K est négligeable entre ν' et ν'' et comme n' et n'' sont très voisins :

$$\rho' - \rho'' = KbC (n' - n'').$$

expression aisément vérifiable.

Pour calculer K, prenons les valeurs suivantes :

$\mu = 0{,}9147.15^{20}$ GS (BIRGE 1929) (14).

q = 3,82 (G. DUPOUY 1935) (48).

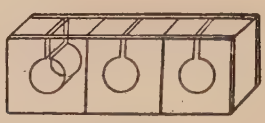
c = $2{,}99776.10^{10}$ cm/sec

s/Gπ à 24° : $34{,}120.10^{-3}/10{,}737$ (G. DUPOUY 1935) (48).

k = $1{,}38047.10^{-16}$ (BIRGE 1941 (14).

ν_o/c, pour 5110 A = 19569.5

On obtient : K = $6{,}6132.10^{-2}$ c.g.s.



CUVES

Figure 35

En considérant la bande 5090-5129 comme une bande unique (on ne la voit dédoublée qu'aux faibles concentrations) ayant son maximum à 5110 A, on a pour les indices : (fig. 34)

n' = 1.4369, n'' = 1.4363, n' — n'' = 6.10^{-4}.

Pour la mesure de la constante de VERDET, j'ai utilisé un système de trois cuves identiques (fig. 35), d'épaisseurs 4 ou 6 mm. suivant les cas, fermées par les mêmes lames plan-parallèles en verre non biréfringent. Elles étaient portées par un support à glissières perpendiculairement à l'axe des pièces polaires de l'électro-aimant. La première était vide

et servait à mesurer la rotation due aux glaces de fermeture ; la deuxième contenait la solution de sel de néodyme, la troisième contenait de l'eau distillée. Je mesurais successivement, avec les précautions habituelles (cf. SCHERER (116) Thèse) la rotation double imprimée au plan de polarisation par chacune des trois cuves lors de l'inversion du champ magnétique H. Je retranchais la rotation des lames aux rotations de l'eau distillée et de la solution.

Bien que, d'après les données d'ELIAS, la loi d'addivité de VERDET ne soit pas toujours vérifiée, j'ai calculé la rotation spécifique ρ_s de la solution par la formule :

$$\rho_s = \frac{2\alpha}{2HpSD} - \frac{1-p}{p}\rho_{eau}$$

où 2α est la rotation double produite par le champ H sur la solution seule, de densité S, d'épaisseur D, contenant p gr. de sel par gramme de solution. ρ eau est la constante de VERDET de l'eau, tirée de l'expérience. On peut écrire aussi, en appelant $2\alpha'$ la rotation correspondant à la troisième cuve :

$$\rho_s = \frac{1}{HDp}\left[\frac{\alpha}{\delta} - (1-p)\alpha'\right]$$

Pour la solution considérée, *dans les conditions actuelles* la constante de VERDET était :

$$\rho = \rho_s . S . p$$

J'ai trouvé (fig. 136) :

à 5080 A : $\rho' = -3{,}000.10^{-2}$ S .p minutes/œrst cm

à 5140 A : $\rho'' = -4{,}575.10^{-2}$ S .p minutes/œrst cm

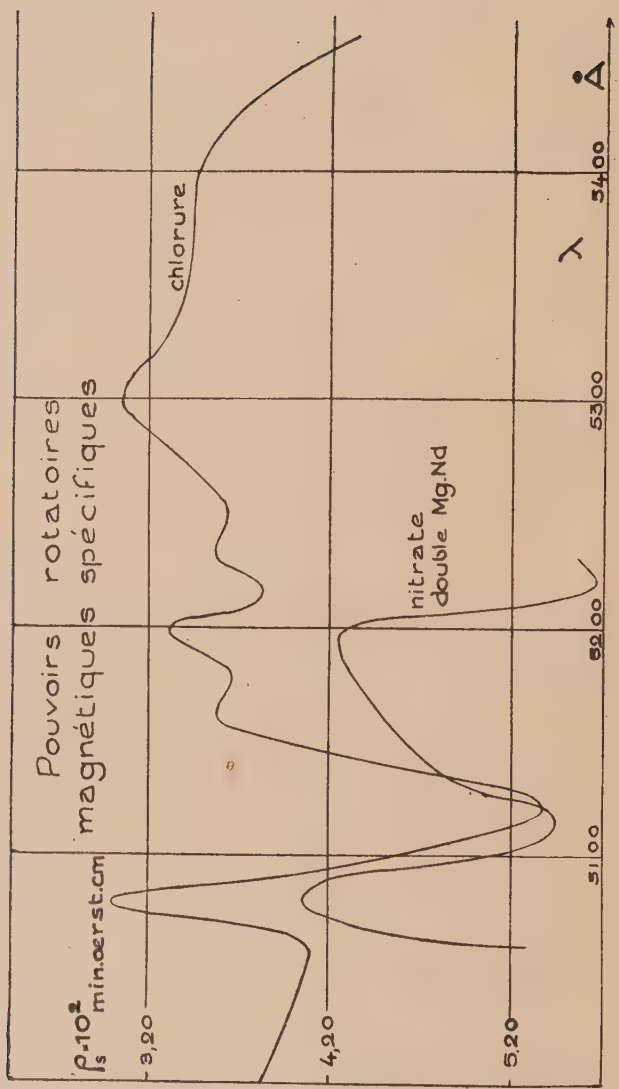

Pouvoirs rotatoires
magnétiques spécifiques
$\rho \cdot 10^2$ min.oerst.cm
3,20
4,20
5,20
chlorure
nitrate
double Mg.Nd
5100
5200
5300
5400
λ Å

Figure 36

d'où :

$\rho' - \rho'' = 2{,}064.10^{-6}$ radians/œrst. cm.

D'ailleurs C = 0,599 mol. gr/litre, b = 0,088.

$KbC\ (n' - n'') = 2{,}091.10^{-6}$

Ce résultat est égal, à 2 % près, à la différence des constantes de VERDET.

Comme l'incertitude relative sur la différence des indices est de l'ordre de 3 %, la vérification est correcte. Pour obtenir plus de précision, il eut fallu déterminer l'indice n avec la 6me décimale exacte. Les appareils que j'ai utilisés : réfractomètre et spectrographe, de types courants [et non spécialement construits pour les mesures actuelles], ne m'ont pas permis d'évaluer cette 6me décimale avec certitude.

Pour la bande 5219 du chlorure, les résultats ne peuvent pas être calculés avec précision : le spectrographe employé n'était pas assez dispersif et sur les branches montantes de la courbe de dispersion, presque verticale, l'incertitude sur la valeur de l'indice correspondant à une longueur d'onde donnée est trop grande pour que la vérification soit valable. On retrouve seulement l'ordre de grandeur : 10^{-7} radians pour les deux membres de l'équation.

Pour cette même bande 5219, j'ai effectué les calculs relatifs à une solution de nitrate de néodyme, en utilisant les mesures de rotation d'ELIAS, rame-

nées par extrapolation légère, à la même concentration : j'ai trouvé :

à 5190 A $\rho' = -1.876.10^{-2}$ minutes/œrst cm.

à 5260 A $\rho'' = -1,415.10^{-2}$ minutes/œrst cm.

$\rho' - \rho'' = 1,34.10^{-6}$ radians/œrst. cm.

D'ailleurs : $K = 6,475.10^{-2}$ à 5219 Å

$n' - n'' = 2,4.10^{-4}$, $b = 0,150$, $C = 0,565$

$K\,\mathcal{C}(n' - n'') = 1,32.10^{-6}$ (en tenant compte du double signe de la formule de LADENBURG).

La formule est vérifiée à 2 % près : incertitude relative encore inférieure à la somme des incertitudes sur les données, notamment sur la différence des indices.

38.- 3° LA VARIATION DE LA CONSTANTE DE VERDET EN FONCTION DU CHAMP MAGNÉTIQUE.

a) *Loin des bandes,* la constante de VERDET est indépendante de la grandeur du champ magnétique H. Autrement dit, la rotation du plan de polarisation est proportionnelle au champ. C'est ce que j'ai vérité, pour les solutions de chlorure et nitrate éclairées avec la radiation 5461 A du mercure, jusqu'à 30.000 œrst. La fig. 37 traduit les résultats : la loi est exacte à 0.005 près au moins.

b) *Dans les bandes d'absorption,* il n'en n'est plus ainsi. ELIAS (50) signale déjà, en 1911, que « la rotation n'est pas partout proportionnelle au

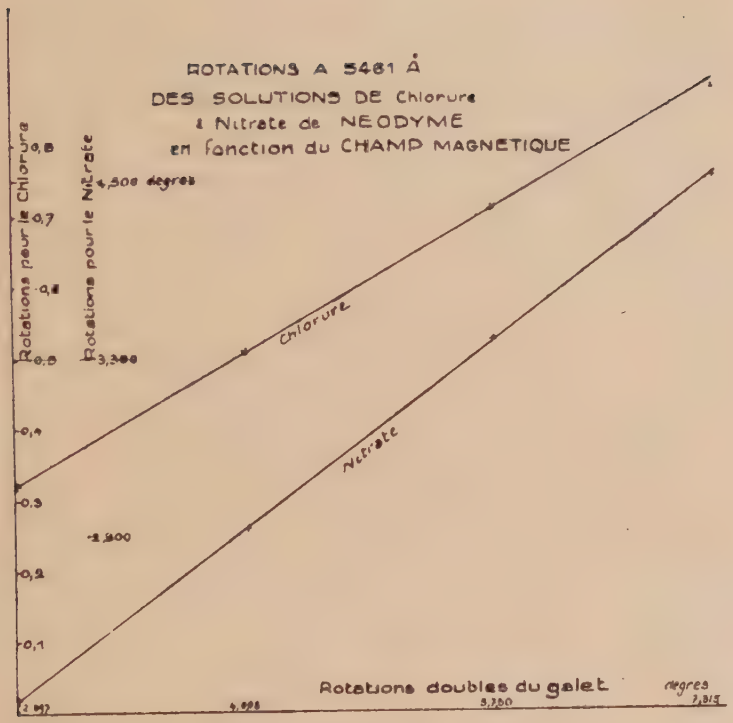


Figure 37

champ », mais ses résultats ne mentionnent que deux valeurs du champ, pour la même concentration. Les mesures que j'ai faites à l'intérieur des bandes 5110 et 5220 A, montrent une variation nette du pouvoir rotatoire en fonction du champ. Les fig. 38 à 40 représentent les résultats de ces mesures. Les variations du champ étaient obtenues par écartement des pièces polaires de l'électro-aimant BEAUDOUIN, la cuve restant fixe à mi-distance des deux. La valeur du champ était donnée à la fois par la rotation observée pour la cuve d'eau distillée et par

la rotation observée pour un galet de verre étalonné, fixé comme une 4me cuve à l'ensemble des trois autres. Les écarts extrêmes entre les pointés polarimétriques (une trentaine pour chaque valeur du champ) sont représentés par un tiret parallèle aux ordonnées, dont la longueur indique l'incertitude

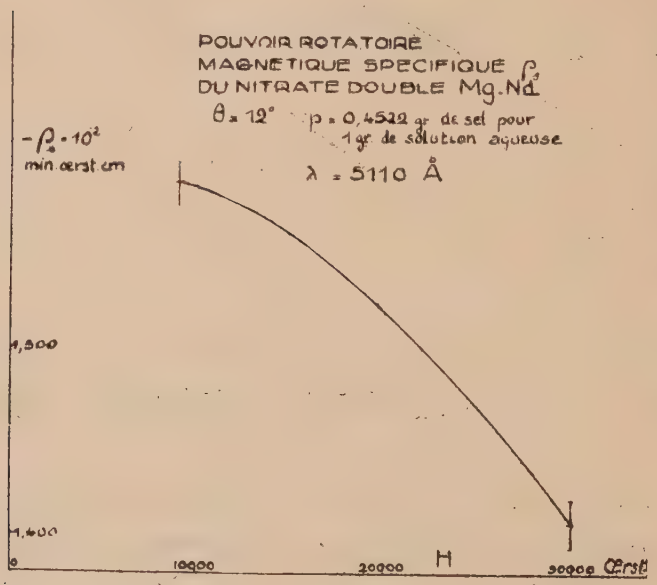


Figure 38

maxima de la mesure. Les écarts s'expliquent en partie par les variations de température de la salle au cours des expériences, en partie par la faible valeur des rotations mesurées.

La raison de la variation de la constante de VERDET avec le champ magnétique H est donnée aussi bien par les formules de LADENBURG que par la for-

mule de H. BECQUEREL généralisée comme je l'ai proposée dans ce travail. Il suffit en effet de pousser le développement en série des expressions de la constante de VERDET jusqu'aux termes d'ordre 2, 3, ... p, pour obtenir des termes en $\Delta N \Delta\nu_0 \ldots (\Delta N \Delta\nu_0)^p$ c'est-à-dire des termes proportionnels à H, H^2... H^p.

Les cœfficients de ces termes dépendront de la longueur d'onde, de la concentration, des constantes magnétiques des ions.

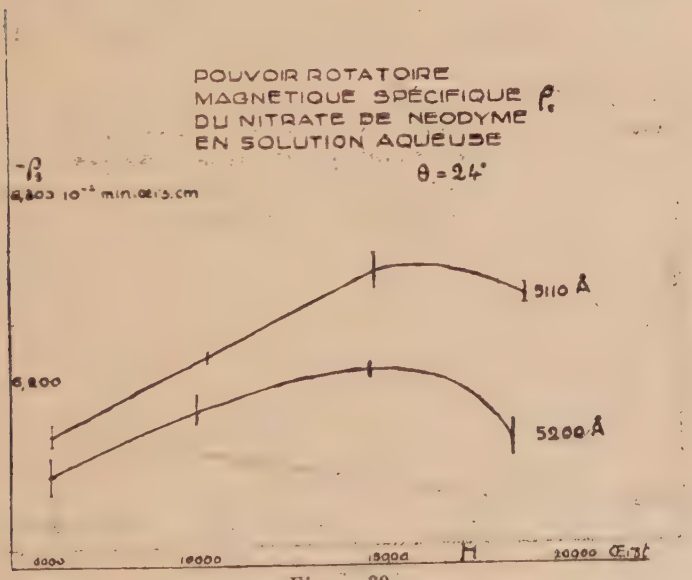


Figure 39

Nous n'expliciterons pas ces termes, ayant exploré encore un domaine trop restreint dans l'échelle des champs magnétiques pour en tirer un calcul valable des paramètres magnétiques. Nous nous bornerons à donner les valeurs expérimentales des cœfficients.

I. — *Nitrate double Mg-Nd* à 5110 A

Champ magnétique H œrsteds	Pouvoir rotatoire magnétique spécifique
9500	— 1,588.10^{-2} minutes œrst cm. gr.
19886	— 1,522.10^{-2} minutes œrst cm. gr.
29996	— 1,408.10^{-2} minutes œrst cm. gr.

ρ_s est donné par la formule empirique, entre 9.000 et 30.000 œrsteds, et pour la concentration donnée :

$$\rho_s = 1{,}668.10^{-2} - 1{,}310.10^{-7}.\ H + 4{,}868.10^{-12}.\ H^2$$

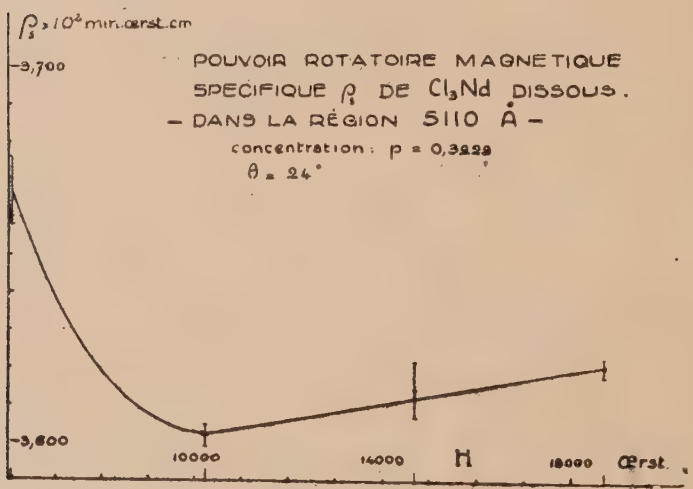


Figure 40

2. — *Nitrate simple de Nd* à 5220 A

H	ρ_s
6060	6,148.10^{-2} min/œrs. cm. gr.
9891	6,182.10^{-2} min/œrs. cm. gr.
14542	6,205.10^{-2} min/œrs. cm. gr.
18343	6,168.10^{-2} min/œrs. cm. gr.

Dans les conditions données, ρ_s est donné par la formule empirique :

$\rho_s = -6{,}093.10^{-2} - 2{,}134.10^{-7}.H - 5{,}092.10^{-12} H^2 + 6{,}387.10^{-16} H^3$

3. — *Nitrate de Néodyme* à 5110 A

H	ρ_s
6126	—6,170.10^{-2} min/œrst. cm. gr.
10243	—6,212.10^{-2} min/œrst. cm. gr.
14695	—6,258.10^{-2} min/œrst. cm. gr.
18695	—6,246.10^{-2} min/œrst. cm. gr.

La formule qui donne ρ_s, dans ces conditions, est :

$\rho_s = -6{,}234.10^{2} + 2{,}824.10^{-7}. H - 3{,}953.10^{-1} H^2 + 1.267.10^{-15} H^3$

4. — *Chlorure de Néodyme à* 5110 A

H	ρ_s
6126	—3,667.10^{-2} min/œrst. cm. gr.
10243	—3,602.10^{-2} min/œrst. cm. gr.
14695	—3,614.10^{-2} min/œrst. cm. gr.
18695	—3,620.10^{-2} min/œrst. cm. gr.

Formule empirique :

$\rho_s = -4{,}071.10^{-2} + 1{,}078.10^{-6}. H - 7{,}952.10^{-11}. H^2 + 1{,}861.10^{-15} H^3$

J'ai obtenu des résultats analogues avec une solution de nitrate de Samarium, dans la bande 4800 A de cet élément.

5. — *Nitrate de Samarium à 4800 A*

H	ρ_s
6126	$19{,}29.10^{-4}$ min/œrst. cm. gr.
10243	$16{,}74.10^{-4}$ min/œrst. cm. gr.
14695	$7{,}76.10^{-4}$ min/œrst. cm. gr.
18695	$3{,}04.10^{-4}$ min/œrst. cm. gr.

Les valeurs absolues de ρ_s sont données ici avec une précision moindre, la densité de la solution état moins bien connue.

CONCLUSION

Pour conclure, nous ne pouvons mieux faire que citer ces lignes de J. J. THOMSON (133) écrites en 1920 :

« Si, comme l'indique la formule (de H. BECQUEREL), la rotation peut être exprimée comme une fonction de la dispersion, il s'ensuit que des renseignements sur la structure des molécules peuvent être obtenus par des expériences sur la rotation magnétique qui ne pourraient l'être par les expériences de dispersion ».

Nous avons, en effet, cherché à justifier cette idée :

1° en réalisant des méthodes d'étude convenables de la dispersion rotatoire magnétique dans les bandes d'absorption ;

2° en réalisant et appliquant une méthode précise d'étude de la dispersion des liquides absorbants dans leurs bandes d'absorption ;

3° en généralisant la formule de H. BECQUEREL et en montrant par les résultats des expériences, qu'elle permet de déterminer les constantes magnétiques des ions des terrse rares.

4° en montrant, par l'expérience, qu'à l'intérieur des bandes d'absorption étudiées, la constante de VERDET dépend du champ magnétique ce qui permet de prévoir que de nouvelles précisions sur les constantes magnétiques des corps utilisés pourront être déduites de la loi trouvée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES (1)

ADAMS. — Cf. ROBERTS.

1. — (C) sur les filtres de Chrîstiansen C.R. p. 37 T. 205, 1937.

ALTAR. — Cf. CONDON.

2. — ARZELIÈS (H.) — Transmission de la lumière par une lame absorbante. C.R. T. 222, P. 1381 (1946).

3. — AZCONA (J.M.) — Raies ultimes de Ce-Pr-Nd, de 2200 à 5000 A. *An. de la Real. Soc. Esp. de Fis. et Quin.* (1942, pp. 154 à 164).

4. — BARBARON (M.) — Relation entre le pouvoir dispersif et la concentration. Application à la polarisation rotatoire magnétique. C.R. T. 222. P. 506 (1946).

(1). Comme ouvrage général, j'ai constamment utilisé divers volumes du Cours de Physique de M. Henri BOUASSE, à qui je me plais à rendre hommage.

5. — Becker (R.) — Théorie des électrons. Traductions française. Alcan, Paris 1938.

6. — Becquerel (H.) — Recherches expérimentales sur la polarisation rotatoire magnétique. *Ann. Chim. et Phys.* (5) 12. (1877) p. 1.

6 bis. — Becquerel (H.) — Sur une interprétation applicable au phénomène de Faraday et au phénomène de Zeeman. (C.R. T. 123. P. 679. (1897).

7. — Becquerel (J.) — Changement de largeur des bandes des terres rares (1907). *Recueil de Constantes de la Soc. Fr. de Phys.*, p. 538.

7 bis. — Becquerel (J.) — Polarisation rotatoire magnétique au voisinage des bandes d'absorption dans le cas des terres rares. Phil. Mag. VII 6e Série (1908), p. 153 à 161.

8. — Becquerel (J.) — Pouvoir rotatoire magnétique d'un cristal uniaxe (Tysonite) suivant des directions obliques à l'axe. *Proc. Roy. Amst.* XXXIII p. 913 (1930).

9. — Becquerel (J.) — Sur une méthode optique de mesure des susceptibilités paramagnétiques. Application aux éthylsulfates de terres rares, dans la direction de l'axe optique. *Physica* III N° 7, Juil. 1936, p. 705 à 723.

10. — Becquerel (J.) — De Haas (W.J.) — Détermination du pouvoir rotatoire paramagnétique

d'un cristal de tysonite normalement à l'axe optique aux températures de l'hydrogène liquide. *Proc. Roy. Amst.* XXXIII, p. 926 (1930).

11. — Becquerel (J.) De Haas (W.J.) et Van Den Handel (J). — Pouvoir rotatoire paramagnétique de l'éthylsulfate de Dy hydraté et saturation paramagnétique. *Physica III* N° 10. Déc. 1936. P. 1133 à 1142.

12. — Becquerel (J.) et de Haas (W.J.) — Sur la loi d'aimantation d'un cristal et sur la loi de dispersion rotatoire magnétique. *Zeit. f. Phys.* 57 (1929), p. 11 à 29.

13. — Beer (A.) - (Loi de l'absorption). *Pogg. Ann.* T. 86 (1852), P. 78.

13 bis- BETHE - *Ann. der Phys.* 1929. p. 133.

14. — Birge. — *Report on Progress of Physica VIII* (1941) *et Phys. Rev.* Suppl. I I (1929).

15. — Bloch (Eug.) — L'ancienne et la nouvelle Théorie des Quanta. *Paris, Hermann, Edit.* 1930).

16. — Bloch (Eug.) — Sur la prisme de Pellin-Broca. *J. Phys.* T. 7 (1917). P. 145.

17. — Bose (C.) — Sur les ions paramagnétiques en solution (sels de terres rares exclus). *Phil. Mag.* T. 26 (1938). P. 357.

18. — BOUTRY (G.A.) — Les phénomènes photoélectriques et leurs applications. *Hermann Edit.* Paris 1936.

19. — BREIT (C.) — Théorie quantique de la dispersion. *Nature* T. CXIV, p. 310 (1924).

20. — BRILLOUIN (L.) — Propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux matériels. *C.R. du Congrès International d'Electricité, Paris* 1932. Vol. II, p. 739.

BROCA. — Cf. PELLIN.

21. — DE BROGLIE (L.) — Introduction à l'étude de la Mécanique ondulatoire. *Hermann Edit.* Paris 1930.

22. — BRUHAT (G.) — Etude générale des séparateurs de radiations. *J. de Phys.* T. 13 (1920), p. 25 à 36.

23. — BRUHAT (G.) — Sur le prisme de PELLIN-BROCA *J. Phys.* T. 2 1921. P. 115.

24. — BRUHAT (G.) et PAUTHENIER (M.). — Absorption du sulfure de carbone dans l'ultraviolet. *Ann. de Phys.* 10e Série. T. III (1926), p. 440.

25. — BRUHAT (G.) et CHATELAIN (P.) — Essais de polarimétrie photoélectrique. *Rev. d'Optique* (1933) T. 12. P. 1.

26. — BRUHAT (G.) et GUÉNARD (P.) — Etude du dichroïsme circulaire dans l'ultra-violet de solutions de camphre dans divers solvants.

27. — Bruhat (G.) et Guinier (A.) – Dispersion rotatoire magnétique de l'eau. C.R. T. 197. P. 1029 (1933).

28. — Cabannes (J.) et Rocard (Y.) — La diffusion moléculaire de la lumière. *Les Presses Universitaires.* Edit. Paris 1929.

29. — Cabannes (J.) et Duffay. — Diffusion de la lumière par les molécules des gaz de l'atmosphère. *J. Phys.* Série 6. T. VII (1926). P. 257.

30. — Cabrera (B.) — La magnétisme et la structure de l'atome et de la molécule. (*J. Phys.* (1925). P. 241).

31. — Cabrera (B.) — Dia — et paramagnétisme et structure de la matière. *Herman Edit.* Paris 1937.

32. — Capdecomme (L). — Recherches sur les mesures de pouvoirs réflecteurs au moyen du microscope, *Thèse Paris* 1937, N° 2619.

Chatelain (P.) — Cf. Bruhat.

33. — Chaumont (L.) — Recherches expérimentales sur le phénomène électro-optique de Keer et sur les méthodes servant à l'étude de la lumière polarisée elliptiquement, *Thèse Paris* 1914, N° 1559.

34. — Chauvin. — Recherches sur la polarisation rotatoire magnétique dans le spath d'Islande. *J. de Phys.* T. 9 (1890), P. 5.

35. — CONDON (E.U.) — ALTAR (W) et EYRING (H.) — Pouvoir rotatoire d'un électron unique. *J. of. Chem. Phys.* Vol. 5 (1937), p. 753-775.

35 bis. — COTTON (A.) — Appareil pour la mesure de l'intensité d'un champ magnétique. *J. Ph.* (1900), p. 383.

36. — COTTON (A.) — (Sur le dichroïsme circulaire). C.R. 1895. T. 120, p. 989 et 1044. *Ann. Chim. Phys.* 8 (1896), p. 347.

37. — COTTON (A.) et MOUTON (H.) — Etude et emploi des micas quart d'onde... *Ann. Chim. Phys.* 20 (1910), p. 275.

38. — COTTON (A.) — Polariseurs circulaires. Détermination du sens d'une vibration circulaire. *J. de Phys.* 7 (1898), p. 84.

39. — COTTON (A.) — Recherches expérimentales sur la polarisation rotatoire magnétique. L'éclairage électrique VIII (1896).

40. — DARMOIS (E.) — Recherches sur la polarisation naturelle et la polarisation rotatoire magnétique. *Ann. ch. Phys.* T. 22 (1911).

41. — DARWIN (C.G.) — Rotation de la lumière pour les raies de multiplets. *Proc. Roy. Soc.* (1926), p. 314.

42. — DARWIN (C.G.) et WATSON (W.H.) — Les constantes de la dispersion magnétique de la lumière. *Proc. Roy. Soc.* (1927). Vol. CXIV, p. 474.

43. — DAUDEL (R.) — Sur une application de la méthode broglienne à l'étude des propriétés chimiques des éléments de terres rares et des transuraniens. C.R. T. 217 (1943), p. 396.97.

44. — DIRAC (P.A.M.) — Les Principes de la Mécanique quantique. Traduction Française de Al. BROCA et J. ULLMO. *Les Presses Universitaires* Edit. Paris 1931.

45. — DOLEJSEK (V.) et ZADKEVIC (C.) — Les spectres d'absorption et les électrons optiques des ions trivalents des terres rares. *Coll. Trav. Chim. Tchéocoslovaquie* II (1939), p. 196 à 210.

46. — DORFMANN (J.Q.) — Quelques remarques sur la connaissance du mécanisme des phénomènes magnétiques. *Zeit. f. Physik* 17 (1923), p. 98.

47. — DUBEROW (F.) — Méthode de mesure de la dispersion rotatoire. *Dissert. Rostock* (1924).

DUFFAY. — Cf. CABANNES.

47 bis. — DUPOUY (G.) — Ampèremètre à sensibilité variable. C.R. (1931). T. 192, p. 734.

48. — DUPOUY (G.) — Etude thermomagnétique de quelques sels de terres rares en solution aqueuse. C.R. T. 202 (1936), p. 646.

49. — DUPOUY (G.) — Propriétés expérimentales des substances paramagnétiques. Caractères fondamentaux. Interprétation. C.R. T. 200 (1935), p. 1308 et 1385.

50. — Elias (G.) — Dispersion rotatoire magnétique anormale et absorption sélective. *Ann der Phys.* T. 35 (1911), p. 229.

51. — Elias (G.) et Du Bois (H.) — Absorption sélective et spectres de fluorescence. *Ann. der Phys.* (1908). T. 27, p. 233.

52. — Elias (G.) et Du Bois (H.) — Monochromateur lumineux et dispersif. *Zeits. f. Instr.* T. 31 (1911) p. 79 et 137.

53. — Ewald (H.) — Analyse et interprétation des spectres d'absorption des sels de néodyme. *Ann. der Phys.* T. 34 (1939), p. 209.

54. — Ewans (J. W.) — Le monochromateur à quartz polarisant. *Public. of the Astron. Soc. of the Pacific* Vol. 52 (1940), p. 305 à 311.

Eyring (H.) — Cf. Condon.

54 bis. — Fery (C.) — Sur un nouveau réfractomètre. C.R. (1891). T. 113, p. 1028.

55. — Foex (G.) et Trombe (F.) — Une nouvelle notion : le volume équivalent. *Ann. de Chim.* 18 (1943), p. 97.144.

Frank (A.) — Cf. Van Vleck.

Franzen. — Cf. Gorter.

56. — Freed (S.) et Weissmann (S.I.) — Etude spectroscopique des symétries des champs au voisinage des ions en solution. *J. Of. Chem. Physics* Vol. 6 (1938), p. 296.

57. — FREED (S.) et WEISSMANN (S.I.) — Les vibrations réticulaires des cristaux et les vibrations correspondantes de leurs solutions. *J. Chem. Phys.* Vol. 8 (1940), p. 840-42.

58. — FRANKEL (J.) — Théorie de l'effet FARADAY. *Ann. der Phys.* 1926, p. 215 à 250.

59. — FREYMANN (M.) et (R.) — Spectres d'absorption des acétyl acétonates de Nd et Sm à l'état solide. C.R. T. 211 (1940), p. 785.

60. — FREYMANN (R.) et TAKVORIAN (S.) — Spectres d'absorption des terres rares dans le proche infra-rouge. C. R. T. 194 (1932), p. 963.

61. — FUCHTBAUER (C.) — Absorption dans les raies spectrales en théorie quantique. *Phys. Zeit.* XXI (1920), p. 342.

62. — GABLER (F.) — Application d'un filtre basé sur la dispersion rotatoire. *Physik. Zeit. XLI* (1940), p. 339-341.

63. — GORTER (C.J.) — L'effet FARADAY dans les solutions paramagnétiques. *Phys. Zeit.* XXXIV (1938), pp. 238 à 241.

64. — GORTER (C.J.) — HOOGSCHAGEN et SNOECK (P.) — L'absorption de la lumière dans les solutions aqueuses des sels de néodyme. *Physica* X-8 (1943), p. 693 à 698.

65. — GORTER (C.J.) — FRANZEN (P.), WOUDENBERG (J. P. M.) — L'absorption de la lumière

dans une solution de nitrate de Sm. *Physica* X n° 5 (1943), p. 365.

GUÉNARD (P.). — Cf. BRUHAT.

GUINIER (A.) — Cf. BRUHAT.

66. — GREENLAND (K.M.) — Films à haute réflexion. *J. of. Scient. Instr.* Vol. 23 (1946), p. 48-50.

GÜILLAUME. — Cf. DE MALLEMANN.

HAAS (de). — Cf. BECQUEREL.

67. — HAENNY (C.) — Biréfringence magnétique des sels de terres rares dissous. C.R. T. 195 (1932), p. 219.

— Biréfringence magnétique des sels paramagnétiques en solution aqueuse. C.R. T. 193 (1931), p. 931.

— Biréfringence magnétique des sels de terres rares en solution. *Thèse Ann. de Phys.* VII (1937).

HICKLEY. — Cf. MASON.

HOOGSCHAGEN. — Cf. GORTER.

68. — HUND (F.) — Sur l'interprétation de spectres complexes particulièrement des éléments Scandium à Nickel. *Zeit. f. Physik* (1925), pp. 345 à 371.

69. — HUND (F.) — Essai d'une dérivation des types de réseaux à partir de l'hypothèse des ions isotropes polarisables. *Zeit f. Physik* (1925) pp. 833 à 857.

70. — Hund (F.) — Interprétation de quelques phénomènes dans les spectres moléculaires. *Zeit f. Physik* T. 36 (1926), pp. 657 à 674.

71. — Ives (H.E.) — Etude expérimentale des photographies Lippmann. *The Astrophysical Journal* XXVII (1908), p. 325.

— Les plaques Lippmann comme sources de lumière monochromatique. *J. Of. Opt. Soc. of America.* Vol I (1917), pp. 49 à 63.

72. — Jaffée (G.) — Théorie quantique de la dispersion. *Handbuch der Expérimental Physik de* Wien *et* Harms. T. XIX Leipzig, 1928.

73. — Klemm (W.) et Bommer (H.) — Susceptibilité de Pr et Nd. *Zeit. f. anorg. und. Allgem. Chem.* T. 241 (1939), pp. 264 à 267.

74. — Kramers (H.A.) — Dispersion et théorie de Bohr. *Nature.* Vol. 113 (1924), p. 677.

75. — Kramers (H.A.) — Théorie générale de la rotation paramagnétique dans les cristaux. *Proced. Amst.* Vol. XXXIII (1930), p. 959.

76. — Kramers (H.A.) et Heisenberg (W.) — Sur la dispersion du rayonnement par un atome. *Zeit. f. Physik* T. 31 (1925), p. 681 à 708.

77. — Krishnan (K.S.) — Arrangement des molécules d'eau autour des ions paramagnétiques dans les solutions aqueuses. *Nature.* Vol. 143 (1939), p. 600.

78. — KUHN (W.) et BRAUN (E.) — Mesure et interprétation de la dispersion rotatoire. *Zeit. f. Phys. Chem.* B. T. 18 (1932), p. 32.

KINCH. — Cf. PENNEY.

79. — LACROUTE (P.) — Raies d'absorption dans les spectres stellaires. *Hermann Edit.* Paris 1937.

80. — LADENBURG (R.) — La rotation diamagnétique et paramagnétique du plan de polarisation. *Zeit. f. Physik* (1925), p. 898.

81. — LADENBURG (R.) — Sur la rotation paramagnétique du plan de polarisation. *Zeit. f. Physik* T. 36 (1927), pp. 168 à 177.

82. — LADENBURG (R.) — Signification du nombre d'électrons dispersifs en théorie quantique. *Zeit. f. Physik.* T. 4 (1921), p. 451.

LAGEMAN. — Cf. SLACK.

83. — LAMBREY (M.) — Recherches spectroscopiques sur l'oxyde azotique et le peroxyde d'azote. *Ann. de Phys.* XIV (1928), p. 95.

84. — LANGEVIN (P.) — Magnétisme et théorie des électrons. *Ann. de Phys.* 8e série T. V. (1905).

85. — LINDMANN (K.F.) — Sur la résonnance électrique et optique. *Ann. der Physik*, T. 45 (1914), pp. 580 à 622.

86. — LINDMANN (K.F.) — Polarisation rotatoire des ondes électromagnétiques par un système

isotrope de résonateurs en forme de spirale. *Ann. der Physik.* T. 63 (1920), p. 621.

87. — LINDMANN (K.F.) — Sur la polarisation rotatoire des ondes électromagnétiques par un réseau spatial actif. *Ann. der Physik.* T. 69 (1922), p. 27.

88. — LIPPMANN. — La photographie des couleurs. C.R. (1891), T. 112, p. 274.

89. — LYOT (B.) — (Sur le monochromateur à quartz polarisant) C.R. T. 197 (1933), p. 1593 et *Annales d'Astrophysique* janv., avril 1944.

90. — DE MALLEMANN(R.) — Théorie de la polarisation rotatoire. *Ann. de Phys.* 10e Série 1924, p. 144.

91. — DE MALLEMANN(R.) — Théorie moléculaire de la polarisation rotatoire magnétique. *J. Phys.* Série VI T. 7 (1926), p. 295.

92. — DE MALLEMANN(R.) et GUILLAUME (F.) — Pouvoir rotatoire magnétique des ions électrolytiques. C.R. T. 208 (1939), p. 436.

93. — MARGENAU (H.) — Contributions des quadripôles aux forces de dispersion de LONDON. *J. of Chem. Phys.* Vol. 6 (1938), p. 896-99.

94. — MASON (C. M.) — HICKET (J. W.) et WILSON (W. K.) — Rotation magnétique des solutions de chlorures de pr, Sm, Eu. *J. Americ.* Chem. Soc. T. 72 (1940), pp. 95-99.

95. — MASON (C. M.) — L'activité et les coefficients osmotiques des chlorures de métaux trivalents en solution aqueuse. *J. of Americ. Chem. Soc.* Vol. 60 (1938), pp. 1638-47.

96. — MATHIEU (J.P.) — Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire naturel. C.N.R.S. Editeur, Paris, 1946.

97. — NATANSON (L.) — Sur la polarisation elliptique de la lumière transmise à travers un milieu absorbant doué du pouvoir rotatoire.

— *Bulletin internat. de l'Ac. des Sciences de Cracovie*, oct. 1908 et janv. 1909. Traduit dans le *J. de Phys.* T. VIII (1909), p. 321.

99. — NATANSON (L.) — Sur la théorie moléculaire de la réflexion, réfraction et extinction. *Phil. Mag.* Série 6, Vol. 68 (1919), pp. 269 à 288.

100. — NEEL (L.) — Influence du champ moléculaire sur les propriétés magnétiques des corps. *Thèse Strasbourg*, 1932.

101. — NEEL (L.) — Propriétés magnétiques de l'état métallique. *Ann. de Phys.* (1936), p. 232.

102. — OLLIVIER (H.) — Variation thermique du pouvoir rotatoire magnétique des solutions paramagnétiques (1939. C.R. T. 186 (1928), p. 1001; C.R. T. 191 (1930), p. 130 ; C.R. T. 194 (1932), p. 2301 ; C.R. T. 195 (1932), p. 376 (avec Mlle

PERNET) ; C.R. T. 204 (1937), p. 1326 ; C.R. T. 207 (1938), p. 983.

103. — OSEEN (C. W). — Sur l'action réciproque entre deux dipôles électriques et la rotation du plan de polarisation dans les cristaux et les liquides. *Ann. der Physik* T. 48 (1915) 4e Série, n° 17.

104. — OSEEN (C. W.) — Le rayonnement en « aiguilles » d'EINSTEIN et les équations de MAXWELL. *Ann. der Physik.* T. 69 (1922), p. 202.

PAUTHENIER (M.) — Cf. BRUHAT (G.)

105. — PELLIN et BROCA. — Prisme à déviation constante. *J. Phys.* t. 8 (1899), p. 314.

106. — PENNEY (W.G.) et KINCH (G.J.) — Susceptibilité magnétique et propriétés correspondantes des cristaux de terres rares. *Proced. Roy. Soc. London.* Vol. 170 A (1939), pp. 112-129.

107. — PERARD (A.) — Quelques indications sur un prisme monochromateur à cinnamate d'éthyle et crown. L'emploi des liquides dans la construction des spectographes. *Editions de la Revue d'Optique* (1934).

108. — QUILL (L.L.) et SELWOOD (P.W.) — Etude des spectres d'absorption des terres rares. *J. Chem. Soc. Americ.* pp. 2929-2937.

109. — RADOITCHITCH. — Contribution à l'étude des spectres d'absorption d'acétylacétonates de

Nd et Sm dissous dans divers solvants. *Ann Chimie* T. 13 (1940), pp. 4 à 87.

110. — RAYLEICH (Lord). — Pouvoir séparateur des prismes. *Scientific Papers.* Vol. I, p. 426.

111. — REBOUL (G.) et (J.A.) — Sciences expérimentales et probabilités. C.R. T. 208 (1939), pp. 229 et 541.

112. — RIBAUD (G.) — Absorption de la lumière par les gaz. *Thèse Paris,* 1918.

113. — ROBERTS (R.W.) et ADAMS. — Dispersion rotatoire magnétique et réfractivité des solutions aqueuses de sulfate de nickel de 5780 à 2482. *Phil. Mag.* Vol. 28 (1939), p. 601.

114. — ROBERTS (R. W.) — Dispersion rotatoire magnétique de certaines solutions paramagnétiques. *Phil. Mag.* T. 49 (1925), pp. 397 à 421.

115. — ROSENFELD. — Théorie de l'effet FARADAY. *Zeit. f. Phys.* 57 (1930), p. 835 et *Ann. d. Phys.* (1930).

RUDNICK. — Cf. SLACK.

116. — SCHERER (M.) — Dichroïsme circulaire magnétique et dispersion rotatoire magnétique anormale des solutions de chlorure de cobalt. C.R. T. 195 (1932), p. 950 ; *Thèse Paris,* 1934 n° 2336. Sur les propriétés magnétooptiques des liquides.

117. — SELWOOD (P.W.) — Déformation des enveloppes électroniques. Spectres d'absorption et réfraction moléculaire de certains sels de terres rares. *J. of Ameri. Chem. Soc.* Vol. 52 (1930), p. 4308.

118. — SELWOOD (P.W.) — Déformation des enveloppes électroniques. Spectre d'absorption, volume moléculaire et réfractivité du perchlorate de néodyme. *Ibid.*, p. 3112.

119. — SELWOOD (P.W.) — Paramagnétisme et champ moléculaire du néodyme. *J. of. Amer. Chem. Soc.* Vol. 155 (1933), pp. 3161-3177.

120. — SERVANT (R.) — Paramagéntisme et dichroïsme circulaire magnétique. C.R. T. 222 (1946), p. 1098.

121. — SERVANT (R.) — Comparaison des dispersions rotatoires magnétiques et naturelles des corps actifs. *J. Phys.* T. 6 (1945), p. 325.

122. — SERVANT (R.) — Paramagnétisme et anomalies de dispersion rotatoire magnétique des liquides. C.R. (1941), p. 480.

123. — SERVANT (R.) — Pouvoir rotatoire et absorption. *J. Phys.* Déc. (1941), p. 315.

124. — SERVANT (R.) — *Thèse Paris* (1939) n° 2780. Recherches polarimétriques dans l'ultra-violet de SCHUMAN.

125. — SLACK (F.G.) — LAGEMAN R.T. et UNDERWOOD (N). — Activité magnéto-optique du sulfate SO^4 Ni, $6H^20$ cristallisé. *Phys. Rev.* T. 54 (1938), pp. 358-360.

126. — SLACK (F.G.) et RUDNICK (Ph.) — Activité optique et magnéto-optique du sulfate de nickel cristallisé, dans le proche ultra-violet. *Phil. Mag.* Vol. 28 (1939), p. 241.

SNOECK. — Cf. GORTER.

127. — STONER (E.C.) — Moments ioniques des terres rares. *Phil. Mag.* (1925), p. 1302.

128. — STONER (E.C.) — Signification des nombres de magnétons spectroscopiques. *Phil. Mag.* (1929), vol. VIII, pp. 250 à 264.

129. — STRAUBEL. — Sur un théorème général d'optique géométrique et quelques applications. *Physik Zeit.* T. IV, 1902, p. 114.

TAKVORIAN. — Cf. FREYMANN.

130. — TERRIEN (J.) — Transmission des monochromateurs. *Public. Labor. Inst. Optique* n° 15, Mars 1945, p. 125.

131. — TERRIEN (J.) — Du choix des largeurs de fente dans un monochromateur double. Ibid. Fasc. VI n° 16, p. 141-148.

132. — TERRIEN (J.) — Etude expérimentale d'un monochromateur double. Ibid. n° 17, p. 149 à 162.

133. — THOMSON (J.J.) — Sur quelques effets optiques comportant réfraction et rotation du plan de polarisation, dus à la diffraction de la lumière par les électrons. *Phil. Mag.* XL (1920), p. 713.

134. — TROMBE (F.) — Propriétés magnétiques des métaux rares. *Ann. Phys.* VIII (1937), p. 385.

135. — VAN CITTERT (P.H.) — Un monochromateur à grande luminosité. *Rev. d'Optique* T. 2 (1923) p. 57.

VAN DEN HANDEL. — Cf. BECQUEREL.

136. — VAN HEEL. — La construction de spectographes à grande luminosité. *Revue d'Optique*, T. 12 (1933), p. 49.

137. — VAN VLECK (J.H.) — Un coup d'œil sur la théorie du ferromagnétisme. *Rev. of Modern Phys.*, vol. 17 (1945), pp. 28 à 47.

138. — VAN VLECK (J.H.) - Remarques sur les variations thermiques de la susceptibilité paramagnétique. *Congrès Intern. d'Electricité, Paris* 1932), 1re Section, Vol. II, p. 305.

139. — VAN VLECK (J.H.) Sur les susceptibilités ions Sm et Eu. Le Magnétisme. Rapports et discussions du 6e. *Conseil de Physique*. Bruxelles (1930), p. 55.

140. — Van Vleck (J.H.) et Hebb (M.H.) — Sur la rotation paramagnétique de la tysonite. *Phys. Rev.* (1934), pp. 17 à 32.

141. — Van Vleck (J.H.) et Franck (A.) — L'effet des termes Zeeman du 2e ordre sur les susceptibilités dans les groupes des terres rares et du fer. *Phys. Rev.*, vol. 34 (1939), p. 1494.

142. — Van Vleck (J.H.) — Théorie des susceptibilités électrique et magnétique. I vol. Oxford 1932.

Watson. — Cf. Darwin.

Wcissmann. — Cf. Freed.

143. — Wood (R.W.) — Dispersion anormale de la rotation magnétique du plan de polarisation. *Phil. Mag.* vol. IX, 6e série (1905), pp. 725 à 727.

144. — Woudenberg (J.P.M.) — Absorption des solutions de Praséodyme. *Physica* IX (1942), pp. 217 à 234.

154. — Yntema. — Absorption des solutions aqueuses de chlorures de terres rares. *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 45 (1923), p. 907.

146. — Yvon (G.) — Pouvoir séparateur et puissance des systèmes dispersifs. *Rev. d'Optique*, T. 15 (1936), p. 215.

Zadkevic. — Cf. Dolejsek.

TABLE DES MATIERES

I. — INTRODUCTION 7

II. — SOMMAIRE 13

PREMIERE PARTIE:
ETUDE EXPERIMENTALE 19

CHAPITRE PREMIER :
L'obtention de lumière monochromatique pour le tracé des courbes de dispersion rotatoire 19

A) *Monochromateur de l'auteur* 19

§ 1. Conditions géométriques 20
§ 2. Puissance et largeur de bande 25
§ 3. Etalonnage et graduation 26
§ 4. Fidélité 27
§ 5. Lumière parasite 27
§ 6. Facteur de sélectivité 32
§ 7. Facteur de mérite 33

B) *Autres séparateurs de radiations* 34

1° Monochromateurs à prismes d'angle variable 34

§ 8. *a*) Réfractomètre Féry 34
§ 9. *b*) Prisme monochromateur à angle variable 36

2° Monochromateurs à lames interférentielles 37
§ 10. Principe 37
§ 11. Largeur de bande 44
§ 12. Expression de la puissance 45
§ 13. Sélectivité 47
§ 14. Facteur de mérite 47

CHAPITRE II :
Le champ magnétique et sa mesure 49
§ 15. Expériences 49
§ 16. Constance du champ 53
§ 17. Remarques sur la mesure du champ magnétique 54
§ 18. Méthode simple de mesure d'un champ magnétique 56

CHAPITRE III :
La mesure des rotations magnétiques .. 61
§ 19. 1° Méthode visuelle 61
§ 20. 2° Méthode photographique 62
§ 21. 3° Méthode à déplacement de frange 65
§ 22. 4° Une méthode photoélectrique est-elle avantageuse ? 74
§ 23. La mesure du dichroïsme circulaire magnétique 76

CHAPITRE IV :

Mesure des indices et courbe de dispersion 77

§ 24. Expériences 77

§ 25. Précision 81

DEUXIEME PARTIE :

LES RESULTATS ET LEUR INTERPRETATION 83

CHAPITRE PREMIER :

Les bandes d'absorption des solutions . 83

§ 26. 1° Solutions étudiées 83

§ 27. 2° Les bandes d'absorption des sels de néodyme 86

§ 28. 3° Relation entre le coefficient d'absorption et la concentration 97

§ 29. 4° Variation de la longueur d'onde du maximum d'absorption avec la concentration 99

§ 30. 5° Largeur de bande 100

§ 31. 6° La relation entre le coefficient d'absorption et la fréquence 101

§ 32. 7° Action du champ magnétique sur les bandes d'absorption 113

CHAPITRE II :

Etude de l'indice de réfraction des solutions 119

§ 33. 1° La relation indice-volume moléculaire 119

§ 34. 2° La relation entre l'excès $n-n_0$ et la concentration 121

§ 35. 3° La relation indice-longueur d'onde. Courbe de dispersion .. 123

CHAPITRE III :

La dispersion rotatoire magnétique ... 127

§ 36. 1° Les formules à vérifier 127

§ 37. 2° Vérification de la formule ... 133

§ 38. 3° Variation de la constante de VERDET en fonction du champ magnétique 138

CONCLUSION 145

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES. 147

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La relaxation paramagnétique
(effet Gorter)

VU ET APPROUVÉ :

Paris le 6 mars 1948

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

Imprimerie Moderne, 22, Rue Ste-Ursule, Toulouse.